Ueber das Sorptionsvermögen des Lignins und das kolloide Lignin (sogenannte Ligninsäure)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen mathem.-naturw. Fakultät

der

Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Georg Garre

aus Northeim (Han.)

Göttingen 1924

Druck: Verein Studentenwohl, Bonn, 1926

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Winter 1922/23 bis September 1924 im chemischen Institut der forstlichen Hochschule in Han.-Münden auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. E. Wedekind angefertigt.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Dezember 1924

Referent: Herr Professor Dr. Zsigmondy.

Einleitung.

Neben der Zellulose ist das Lignin ein wesentlicher Bestandteil des Holzes. In Bezug auf die Aufklärung seiner chemischen Natur und besonders seines feineren Aufbaues ist es hinter der Aufklärung der Konstitution der Zellulose wesentlich zurückgeblieben, trotzdem die ersten Arbeiten über das Lignin zurückgehen bis in die dreißiger Jahre des vorigen Jahrhunderts. Die Ursachen hierfür sind zu erblicken in der besonderen Schwierigkeit der experimentellen Behandlung. Denn das Lignin ist zwar auch amorph[1]) wie die Zellulose, aber seine Reindarstellung (die Voraussetzung für Erforschung eines Naturkörpers) ist auf die größten Schwierigkeiten gestoßen, nicht nur deswegen, weil man es nicht zur Kristallisation bringen kann, sondern weil bis heute noch die größten Zweifel bestehen über die Zusammensetzung des Lignins, namentlich ob und wie weit diesem Stoffe noch Kohlehydrate in Gestalt von sog. Hexosanen und Pentosanen wesentlich anhängen oder nicht. Dazu kommt die Schwerlöslichkeit, welche nicht nur die Reinigung, sondern auch die Behandlung mit chemischen Agentien nicht unwesentlich erschwert. Ein weiterer Umstand, der die bestehenden Schwierigkeiten erhöht, ist darin zu suchen, daß das Lignin zwar im festen Zustand recht beständig erscheint, aber in Lösung bei Gegenwart von starken Säuren einerseits und Alkalien andererseits Veränderungen und zwar sukzessive erleidet; in alkalischer Lösung findet sogar eine Autoxydation statt, ebenso ein relativ leichter Angriff durch gewisse Oxydationsmittel wie z. B. Hydroperoxyd[2]) und Ozon[3]). Aber diese Oxydationsvorgänge führen entweder zu sehr niederen Spaltprodukten, aus deren Natur kaum Rückschlüsse auf das Lignin

[1]) Nicht im Sinne der Untersuchungen von Scherrer, wonach auch die Zellulose kristallin ist.

[2]) Andersen und Holmberg, Ber. 56. 2044 [1923].

[3]) Fritz König, Dissertation, Göttingen, 1921.

selbst zu machen sind, oder sogenannten Huminsäuren, die zwar an sich interessant, aber selbst wiederum amorph und so gut wie unerforscht sind. Bei wissenschaftlichen Arbeiten mit demLignin gibt es dann noch eine weitere Schwierigkeit dadurch, daß zwar das Lignin aus verschiedenen Holzarten keine wesentlichen Unterschiede zu bieten scheint, daß aber die Isolierung aus dem Holz nach verschiedenen Methoden auch zu mehr oder weniger unterschiedlichen Produkten führt. Aus einer neueren, sehr wertvollen Zusammenstellung über den gegenwärtigen Stand der Ligninchemie von R. Riefenstahl in der Zeitschrift für angewandte Chemie (1924, 13), auf die hier besonders verwiesen sei, kann man zwar entnehmen, daß die Schwankungen in dem Prozentgehalt bei Kohlenstoff, Wasserstoff und auch an den für das Lignin charakteristischen Methoxylgruppen nicht so groß sind, wie man bei einem so wenig einheitlichen, nach verschiedenen Methoden dargestellten Material annehmen könnte. Immerhin ist gerade dasjenige Lignin, welches am leichtesten hergestellt werden kann, das sogenannte Willstätter-Lignin, auf Grund seiner Darstellung aus Holzmehl und überkonzentrierter Salzsäure stets chlorhaltig, ein Umstand, der bei denjenigen Ligninsorten, die durch alkalischen Aufschluß aus dem Holz entstanden sind, natürlich wegfällt.

Die Meinungsverschiedenheiten über die Konstitution des Lignins, für welches die empirische Formel[1]) $C_{40}H_{44}O_{15}$ am wahrscheinlichsten erscheint, sind so groß, daß es wenig Zweck hat, das Für und Wider für die verschiedenen Auffassungen hier kritisch zu erörtern, zumal es nicht im Plan meiner Arbeit lag, neue Wege für einen Abbau des Lignins beziehungsweise weitere Beiträge für die Konstitutionsfrage zu liefern. Ich ging vielmehr bei den von mir weiter unten beschriebenen Versuchen von dem Gedanken aus, daß es wohl zunächst richtig ist, etwas mehr Klarheit über die amorphe Natur des Lignins und ganz besonders der sogenannten Ligninsäure zu gewinnen. Es lag sehr nahe, die kolloide Natur des Lignins und das Verhältnis des gewöhnlichen Lignins zur Ligninsäure vom

---

[1]) Beckmann und Liesche; Ztschr. für angew. Chem. 34, 285 [1921]. Schrauth, Zeitschr. f. angew. Chem. 36, 151 [1923].

kolloid-chemischen Standpunkte zu prüfen. H. Wislicenus[1]) hat schon vor einigen Jahren die Kolloidchemie für berufen erklärt, hier Aufklärung zu bringen, wo rein organische Methoden versagen. Er selbst kommt auf Grund eigener Untersuchungen zu folgender kolloid-chemischen Beschreibung des Lignins: Lignin ist die Summe aller aus dem Bildungs- oder Kambialsaft durch Adsorption auf dem Oberflächenkörper Cellulosefaser niedergeschlagener kolloid gelöster Stoffe (Hydrosole). Entstehung und Zusammensetzung des Lignins finden daher ihre Erklärung am kürzesten in dem Ausdruck: „(kolloid)-Adsorptionssynthese".

Mag man sich zu den von Wislicenus erhaltenen Resultaten stellen wie man will, daß das Lignin selbst nicht nur amorph ist, sondern zum mindesten eine gelartige Natur hat, ist sehr wahrscheinlich. Diese Auffassung durch Versuche zu stützen, war zunächst meine Aufgabe.

Da das gewöhnliche Lignin nach Willstätter dargestellt, als unlöslich in Wasser bezeichnet wird, mußten sich meine Versuche zunächst darauf beschränken, zu prüfen, in wieweit das wasserfeuchte und auch das getrocknete Präparat Sorptionsvermögen besitzt oder nicht. Als Muster hierfür dienten mir die Untersuchungen von Wedekind und Rheinboldt[2]) beziehungsweise Wedekind und Wilke[3]), welche Sorptionsmessungen an verschiedenen anorganischen Substraten, insbesondere an Zirkonoxydhydrat-Gel, vorgenommen haben, allerdings mit dem besonderen Ziel, Übergänge aus dem Sorptionsstadium in dasjenige der chemischen Verbindung festzustellen. Daß auch beim Lignin derartige Möglichkeiten bestehen, war nicht von der Hand zu weisen; denn man weiß bereits, daß gewisse chemische Agentien wie z. B. Calciumbisulfit nach Mitscherlichs Verfahren, beziehungsweise Salzsäure bei der Isolierung des Lignins nach Willstätter leicht fixiert werden, Vorgänge, die nicht nur eine gewisse Zeit, sondern wie bei dem erstgenannten Verfahren auch erhöhte Temperatur bezieh-

[1]) Koll. Ztschr. 27, 209 [1920].
[2]) Ber. 47, 2142 ff. [1914].
[3]) Koll. Ztschr. 1, 2 [1924].

ungsweise Druck erfordern. Es war also sehr wohl denkbar, daß diese chemischen Reaktionen, wenn sie auch nicht in Analogie zu der Salzbildung aus Sorptionsverbindungen bei Metalloxydhydraten zu bringen sind, doch zunächst ein Sorptionsstadium durchlaufen. Andere Reaktionen, die in dieses Gebiet gehören, die ich aber noch nicht untersucht habe, sind z. B. die Entziehung des Lignins aus der pflanzlichen Faser durch siedendes Phenol[1]) und insbesondere das Aufschlußverfahren mit Aetznatron[2]) und Alkalikarbonat[3]).

Ich bemerke, daß, soweit ich aus der Literatur ersehen konnte, Sorptionsmessungen insbesondere mit dem Ziele, Übergängen in chemische Verbindungen dabei nachzugehen, mit organischen Substraten noch nicht ausgeführt sind. Hierher sind höchstens zu rechnen die Studien über das Verhalten von Farbstoffen gegen Zellulose[4]) und gegen sonstige Faserstoffe.

Das größte Bedenken, mit Meßmethoden an das Lignin heranzutreten, ergibt sich aus der schon oben angedeuteten mangelnden Einheitlichkeit. Selbst wenn man zugeben will, daß die von Schrauth[5]) aufgestellte Formel ein ungefähres Bild von dem Aufbau des Lignins gibt, ist immerhin doch zu berücksichtigen, daß dies nur für einzelne Bausteine der Ligninsubstanz Geltung haben kann, daß weiter andere Stoffe namentlich kohlehydratartiger Natur irgendwie in dem großen Molekülkomplex eingebaut sein können. Besonders muß hier kurz auf den Pentosan-Gehalt des Lignins hingewiesen werden. Die Frage ist jedenfalls bei dem jetzigen Stand der Forschung unentschieden. Es muß aber erwähnt werden, daß E. Schmidt[6]) bei der Behandlung von Lignin, das infolge der Einwirkung von 41 %iger Salzsäure von Pentosan eigentlich frei sein sollte, mit Chlordioxyd und Natriumsulfit auf wasserlösliche Pentosane stieß, welche durch Säuren leicht in Furfurol umgewandelt

---

[1]) Jonas, Ztschr. f. angew. Chem. 34, 289 [1921].
[2]) Beckmann u. a. Ztschr. f. angew. Chem. 32, 81 [1919], 34, 285 [1921].
[3]) Paschke, Ztschr. f. angew. Chem. 34, 465 [1921].
[4]) Pelet-Jolinet, Färbeprozeß, Dresden (Steinkopf), 1910.
[5]) l. c.
[6]) Ber. 56, 23—31 [1923].

werden können. (Durch Chlordioxyd ist daher die Loslösung der Inkrusten aus der Faser möglich.)

Diese Auffassung hat namentlich durch Heuser[1]) sehr starken Widerspruch gefunden, der sogar bestreitet, daß analytische Beweise für das Vorliegen von Polysachariden erbracht seien. Heuser weist bei dieser Gelegenheit darauf hin, daß das Willstätter-Lignin durch mehrmalige Behandlung mit überkonzentrierter Salzsäure frei von Zellulose und anderen Kohlehydraten gewonnen wurde und das insbesondere noch zurückgehaltene Pentosan durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure völlig entfernt werden kann. Das schließt natürlich nicht aus, daß geringe Mengen Kohlehydrate in Gestalt von Pentosan in dem eigentlichen Komplex besonders fest verankert sind, ebenso wie in den Saponinen die Hauptmenge der glykosidisch gebundenen Zuckerart durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure abgespalten werden kann, trotzdem aber ein besonders fest gebundener Anteil etwa in Gestalt von Glukuronsäure und ähnlichen Zuckersäuren erst durch Erhitzen unter Druck herausgebracht werden kann. Man muß eben das nach den besten derzeitigen Methoden gereinigte Lignin als einen gegebenen Stoff betrachten, dessen Eigenschaften zu studieren sind.

Als Substrat diente mir Lignin aus Buchen- und Eichenholz, außerdem das Lignin einer japanischen Wurzel (Dioscorea Tokoro Makino), die mir im Verlaufe anderer Versuche zur Verfügung gestellt war.

Das Sorptionsvermögen des Willstätter-Lignins.

Darstellung von Lignin.

Gewonnen habe ich das Lignin nach der Methode, wie sie von Willstätter und Zechmeister[2]) kurz angegeben ist. Ich selbst bin dabei folgendermaßen verfahren: 500 g getrocknete (bei ca. 100°) und durch Sieben von den gröberen Anteilen befreite Buchenspäne wurden mit der ca. achtfachen Menge Chlorwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,210

[1]) Ber. 56, 907—909 [1923].
[2]) Ber. 46, 2406 [1913].

(41 %) übergossen, umgeschüttelt und bei Zimmertemperatur ungefähr 18 Stunden sich selbst überlassen. Die Masse färbte sich erst grün und nahm dann einen dunklen Farbton an, der schließlich in Schwarz überging. Nach 10 Minuten trat Dick- und Zähflüssigkeit ein, die nach kurzer Zeit wieder verschwand. Nach 18 Stunden wurde durch Glaswolle filtriert. Anfangs wurde mit Chlorwasserstoffsäure, dann mit Wasser ausgewaschen. Das Präparat sah schwarz aus. Durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser und längeres Auswaschen mit heißem Wasser auf dem Trichter wurde die Salzsäure so weit entfernt, daß mit Silbernitrat im Waschwasser keine Trübung mehr auftrat. Mit dem Kupfer-Drahtnetz konnte allerdings noch Grünfärbung der Flamme festgestellt werden, was darauf hindeutet, daß ein geringer Teil der Salzsäure noch irgendwie chemisch fest gebunden ist.

Ein Versuch, die Chlorwasserstoffsäure durch Schütteln ($^1/_4$ Stunde) mit Ammoniak zu entfernen, war nicht von Erfolg begleitet. Ebenso gelang es mir nicht, die Teilchen, die noch die ursprüngliche Form des Holzmehls zeigten, kleiner zu bekommen, ohne das Präparat vorher zu trocknen. Das noch feuchte Material wurde in ein durch Glasstöpsel verschließbares Gefäß getan, um es gegen Einwirkungen der Luft zu schützen.

Auf die gleiche Art und Weise wurde Lignin aus Eichenholz und Dioscorea Tokoro[1]) gewonnen.

Löslichkeitsverhältnisse des Lignins (getrocknet).

Die Löslichkeit in organischen wie auch in anorganischen Lösungsmitteln ist nur gering. Bisher ist es noch nicht möglich gewesen, das Lignin so in Lösung zu bringen, daß es aus seiner Lösung unverändert wieder abgeschieden werden kann. Es seien hier einige Versuche angeführt:

Lösungsmittel	Löslichkeit
Methylalkohol	nicht
Aethylalkohol	nicht
Amylalkohol	nicht

[1]) Der Methoxylgehalt wurde zu 14,68 % gefunden. Er weicht demnach von dem verschiedener Holzarten nicht ab.

Lösungsmittel	Löslichkeit
Eisessig	nicht
Essigsäureanhydrid	nicht
Essigester	wenig
Trichloraethylen	wenig
Tetralin	nicht
Nitrobenzol	nicht
Anilin	nicht
Pyridin	wenig, in der Wärme mehr
Phenol (wässerige Lösung)	nicht
„ (fest)	löst
Trichloressigsäure (fest)[1])	löst
Kalilauge	wenig, in der Kälte
Ammoniak	noch weniger, in der Kälte
Natriumkarbonat	Spuren, in der Kälte

Wo nicht ausdrücklich anders bemerkt, sind die Versuche in der Kälte und unter Anwendung von höherer Temperatur ausgeführt. Ein Unterschied war meist nicht zu bemerken. Die anorganischen Lösungsmittel vermögen in der Hitze stärker einzuwirken.

Versuche, das Lignin durch Anätzung zu peptisieren, wobei es abwechselnd mit Salzsäure und Kalilauge $\left(\frac{n}{50} - \frac{n}{10}\right)$ behandelt wurde, brachten kein befriedigendes Ergebnis, auch nicht unter Zusatz von Ablauge bei der Zellstoffgewinnung.

Gegen Hydrosole (positiv und negativ geladen) verhielt sich das Lignin indifferent.

Sorptionsmessungen.

Im Folgenden bringe ich Versuche mit verschiedenen Adsorbenden. Ich habe das Verhalten des Lignins Säuren, Basen, Salzen und Farbstoffen gegenüber geprüft.

Zunächst einige Worte über die Art und Weise, wie die Versuche durchgeführt sind. Die in den einzelnen Proben wechselnde Menge Substrat wurde in einer verschließbaren Flasche mit einer bestimmten Menge des Adsorbendums ver-

[1]) Karl Kürschner, Chem. Zeit, 81, 461 [1924].

setzt, und eine Zeitlang unter Umschütteln auf einander einwirken lassen. Alsdann wurde filtriert und zwar auf verschiedene Weise. Im Filtrat wurde dann ein aliquoter Teil in bekannter Weise titriert unter Berücksichtiguug des Wassergehaltes der Paste. Dieses gilt für sämtliche in dieser Arbeit angeführten Versuche. Die Art der Filtration ist bei jeder Versuchsreihe besonders angegeben. Je nach Bedarf sind Membranfilter verwendet oder Papierfilter. Teils ist mit, teils ohne Anwendung der Wasserstrahlpumpe gearbeitet. Die Konzentration der angewandten Lösungen ist allgemein so gewählt, daß bei der Titration keine großen Fehler entstehen können. Die Versuchsbedingungen im einzelnen wechseln von Fall zu Fall. Die Länge der Zeit, in der der Reaktionsvorgang verläuft, variiert zwischen zwei Minuten und einigen Tagen. Die Menge des Substrates schwankt zwischen 1 und 25 g.

Einige Versuche über Sorption von Salzsäure an feuchtes Lignin der Buche, das nach der beschriebenen Methode gewonnen war, ergaben einen Verbrauch von Salzsäure.

Da das Lignin Chlorwasserstoffsäure also irgendwie bindet — ob das nun eine Sorption in gewöhnlichem Sinne oder eine chemische Verbindung ist, sei vorläufig dahin gestellt —, bin ich dazu übergegangen, diese Vorgänge genauer zu untersuchen.

Als Substrat dienten mir verschiedene Ligninpräparate. Zur Verwendung gelangte Lignin aus Buchenholz und aus Eichenholz (13,55 % Trockensubstanz). Vom Buchen-Lignin habe ich Pasten von verschiedenem Gehalt benutzt, die ich mit P_1 (14,03 % Trockensubstanz) und P_2 (15,95 % Trockensubstanz) bezeichne. Zur Trockenbestimmung wurde eine bestimmte abgewogene Menge im Trockenschrank bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann gewogen. Ligninsorten aus verschiedenen Hölzern sind aus dem Grunde genommen, um festzustellen, ob das Lignin, aus verschiedenen Pflanzen nach der gleichen Methode gewonnen, chemischen Agentien gegenüber unterschiedliches Verhalten zeigt oder nicht.

Versuche mit Lignin aus Buchenholz und Salzsäure.

Bei diesem, wie bei allen anderen Versuchen mit Salzsäure, habe ich Membranfilter zum Filtrieren benutzt. Die verwandte Salzsäure war $\frac{n}{10}$, ebenso die Kalilauge, die zum Titrieren der Salzsäure gebraucht wurde. Als Indikator diente Phenolphtalein.

Bei der Berechnung der Zahlenwerte war zu berücksichtigen, daß das Substrat Wasser enthält, und daß nach der Filtration das Substrat ebenfalls einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt aufweist. Deshalb wurde in mehreren Proben der Gehalt an Feuchtigkeit des unfiltrierten und des filtrierten Substrates durch Trocknen bestimmt und in die Rechnung mit einbezogen. Er war ungefähr der gleiche wie bei der Ausgangs-Paste.

Versuche von 2 Minuten Dauer.

Angewandte Menge Substrat: 1 g (P_1) = 0,1403 g Trockensubstanz. Zugesetzte Flüssigkeit: 100 ccm.

Tabelle 1

zugesetzte ccm		ccm $\frac{n}{10}$ HCl	
I. $\frac{n}{10}$ HCl	II. H_2O	III. unverbraucht	IV. verbraucht
10	90	9,47	0,53
20	80	19,11	0,89
50	50	48,35	1,65
100	—	96,80	3,20

Der Wassergehalt der Paste ist berücksichtigt.

In folgender Versuchsreihe sind die Bedingungen die gleichen wie in voriger bis auf die Menge des Substrates. Sie beträgt 5 g = 0,7015 g Trockensubstanz.

Tabelle 2

zugesetzte ccm		ccm $\frac{n}{10}$ HCl	
I. $\frac{n}{10}$ HCl	II. H_2O	III. unverbraucht	IV. verbraucht
10	90	9,24	0,76
20	80	18,90	1,10
50	50	47,94	2,06
100	—	95,80	4,20

Der Wassergehalt der Paste ist berücksichtigt.

Auswaschversuche.

Sie sind folgendermaßen ausgeführt: Das auf dem Filter befindliche Substrat wurde so lange an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, bis keine Flüssigkeit mehr durch das Filter ging. Darauf wurde die Gesamtmenge des Substrates in ein Becherglas gebracht und mit derjenigen Menge Wasser übergossen, welche der zugegebenen Flüssigkeit in der jeweiligen Reihe der Hauptversuche entsprach; darauf wurde umgeschüttelt. Ebenso war die Zeitdauer dieselbe wie bei den Adsorptionsversuchen der gleichen Reihe. Dann wurde wieder wie üblich filtriert und die ausgewaschene Salzsäure bestimmt. Nach Abzug der im Pastenwasser gelösten Salzsäure von der gesamten gefundenen ergab sich der wirkliche Wert für die ausgewaschene Menge.

Auswaschversuche von Versuchsreihe 1.

Tabelle 1a.

ccm $\frac{n}{10}$ HCl			
I. verbraucht	II. ausgewaschen	III. gebunden	IV. nicht gebunden
0,53	0,20	0,33	9,67
0,89	0,30	0,59	19,41
1,65	0,86	0,79	49,21
3,20	1,88	1,32	98,68

In Spalte III ist die wirklich gebundene Menge verzeichnet (Differenz von Spalte I und II), in Spalte IV die nicht gebundene Menge (Differenz von Spalte I in Tabelle 1 und Spalte III dieser Tabelle).

Auswaschversuche von Versuchsreihe 2.

Tabelle 2a.

ccm $\frac{n}{10}$ HCl			
I. verbraucht	II. ausgewaschen	III. gebunden	IV. nicht gebunden
0,76	0,23	0,53	9,47
1,10	0,32	0,78	19,22
2,06	0,98	1,08	48,92
4,20	1,99	2,21	97,79

Für Tabelle 2a gilt sinngemäß das bei Tabelle 1a Gesagte.

Versuche unter veränderten Bedingungen.

Menge des Substrates: 25 g (P_2) = 3,989 g Trockensubstanz. Zugesetzte Flüssigkeit: 75 ccm; Dauer: 5 Minuten.

Tabelle 3.

zugesetzte ccm		ccm $\frac{n}{10}$ HCl	
I. $\frac{n}{10}$ HCl	II. H_2O	III. unverbraucht	IV. verbraucht
5	70	4,78	0,22
10	65	9,43	0,57
15	60	14,11	0,89
30	45	28,51	1,49

Der Wassergehalt der Paste ist berücksichtigt.

Auswaschversuche.

Tabelle 3a.

ccm $\frac{n}{10}$ HCl			
I. verbraucht	II. ausgewaschen	III. gebunden	IV. nicht gebunden
0,22	0,06	0,16	4,84
0,57	0,12	0,45	9,55
0,89	0,14	0,75	14,30
1,49	0,41	1,08	28,92

Auch hier gilt sinngemäß das unter 1a Gesagte.

Die verbrauchte Menge Chlorwasserstoffsäure ist gering. Sie steigt an mit zunehmender Konzentration der zugesetzten Lösung. Beim Vergleich der Versuchsreihen findet man, daß von der größeren Menge Substrat bei gleicher Konzentration der angewandten Salzsäure mehr aufgenommen ist. Diese Aufnahme nimmt aber nicht proportional der Menge des Substrates zu.

Ein Versuch von 16 Stunden Dauer, wobei die Bedingungen die gleichen waren wie in der letzten Versuchsreihe und das Reaktionsgemisch auf der Schüttelmaschine geschüttelt wurde, zeigte, daß durch Erhöhung der Zeit keine Vermehrung der aufgenommenen Chlorwasserstoffsäure eingetreten ist.

Bei Versuchen mit Salzsäure von höherer Konzentration wurde entsprechend mehr Salzsäure aufgenommen.

Versuche mit Lignin aus Eichenholz als Substrat.

Substrat: 10 g = 1,355 g Trockensubstanz.
Zugesetzte Flüssigkeit: 100 ccm.
Dauer: 5 Minuten.

Tabelle 4.

ccm		ccm $\frac{n}{10}$ HCl	
$\frac{n}{10}$ HCl	H_2O	unverbraucht	verbraucht
5	95	4,45	0,55
20	80	18,20	1,80
30	70	27,48	2,52
50	50	45,86	4,14
100	—	91,90	8,10

Der Wassergehalt der Paste ist in der Berechnung der Zahlen berücksichtigt.

Auswaschversuche.

Tabelle 4a.*)

ccm $\frac{n}{10}$ HCl		demnach:	
I. verbraucht	II. ausgewaschen	III. gebunden	IV. nicht gebunden
0,55	0,18	0,37	4,63
1,80	0,32	1,48	18,52
2,52	0,72	1,80	28,20
4,14	0,82	3,32	46,68
8,10	1,70	6,40	93,60

*) Vergl. Bemerkung zu Tabelle 1a.

Die Versuche lassen erkennen, daß das Buchen- und das Eichenlignin sich praktisch gleich verhalten.

Versuche mit gleicher Menge Substrat, gleicher Konzentration, gleicher Zeitdauer, aber verschiedenem Flüssigkeitsvolumen.

Menge des Substrates: 10 g = 1,355 g Trockensubstanz.

Konzentration der Salzsäure: $\frac{n}{10}$.

Dauer: 5 Minuten.

Tabelle 5.

	ccm HCl	
HCl	unverbraucht	verbraucht
100	91,90	8,10
200	189,78	10,22
300	287,10	12,90
400	386,58	13,42

Der Wassergehalt der Paste ist berücksichtigt.

Aus den Versuchen geht die Abhängigkeit der verbrauchten Menge Salzsäure von der Größe des Flüssigkeitsvolumens bei gleichbleibender Konzentration hervor. Je größer das Volumen der Lösung ist, desto größer ist die aufgenommene Menge Salzsäure. Sie nimmt aber nicht streng proportional der Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens zu.

Um festzustellen, ob das in dem nach der beschriebenen Weise gewonnenen Lignin noch in geringen Mengen haftende

Fett und Harz bei den Versuchen störend wirkt, habe ich jetzt Präparate hergestellt, die von Fett und Harz frei sind.

Zu dem Zweck wurde feinstes Sägemehl im Soxleth-Apparat mit einem Gemisch ungefähr gleicher Teile Aceton und Aether so lange extrahiert, bis alles Harz und Fett entfernt war. (Während dieser Zeit wurde mir die Arbeit von Häggl u n d[1]) bekannt, der ähnlich verfährt.) Das so vorbehandelte Holzmehl wurde nach dem Trocknen bei ca. 100° wie gewöhnlich mit hochkonzentrierter Salzsäure behandelt. Zur Verwendung gelangte Buchen- und Eichenholz. Die einzelnen Präparate bezeichne ich mit B I (Buche, 15,25 % Trockensubstanz), B II (16,50 % Trockensubstanz) und E (Eiche, 16,87 % Trockensubstanz).

B I war 44 Stunden der Einwirkung der Salzsäure (spez. Gewicht 1,210) überlassen. B II und E 18 Stunden. Danach wurde nicht wieder durch Glaswolle filtriert, sondern das Ganze in Wasser gegossen und in der bereits oben beschriebenen Weise[2]) gereinigt. Zwischen dem Lignin der Buche und der Eiche bestand ein deutlicher Unterschied in der Färbung. Das Buchenlignin besaß anfangs eine bläulich-schwarze Farbe, ebenso die überstehende Flüssigkeit. Das Eichenlignin war grauschwarz, die Flüssigkeit darüber ungefärbt. Nach öfterem Auswaschen und besonders nach dem Auskochen mit Wasser nahm das Lignin der Buche eine hell-schokoladenbraune Farbe an, das Lignin der Eiche wurde gelb-braun. Das Buchenlignin, das am längsten mit Salzsäure in Berührung gewesen war, hatte einen Stich ins Dunkle. Diese Präparate enthalten noch Chlor, — allerdings nur in geringer Menge — das auf die gewöhnliche Art mit Silbernitrat im Waschwasser nicht nachzuweisen war. Wohl aber ergab die Probe mit dem Kupferdraht ein positives Resultat. In einer quantitativen Bestimmung nach Carius wurde der Chlorgehalt zu 1,03 % (B II) gefunden.

Versuche, das Chlor aus dem Lignin zu entfernen.

Folgende Untersuchungen sollten hauptsächlich dazu dienen, eventuell Wege für die weitere Behandlung des Lignins zu weisen.

[1]) Ber. 56, 3110 [1923].

[2]) vergl. S. 9.

1. Nach den bisherigen Methoden dargestelltes und gereinigtes Lignin wurde mit Ammoniak (10%) $^1/_4$ Stunde bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Substrat ergab immer noch mittels Kupferdraht deutlichen Chlorgehalt. Im Filtrat war mit Silbernitrdt weder in der Kälte noch nach dem Erhitzen des Lignins mit Ammoniak Cl' nachzuweisen.

2. Eine kleine Menge Lignin wurde mit Kalilauge (ca. 6%) geschüttelt, dann filtriert und das Filtrat auf Cl' untersucht. Es ergab sich bei Zimmertemperatur eine Trübung mit Silbernitrat, ebenso in der Wärme.

3. Eine andere Probe wurde mit Silberoxyd und Wasser erwärmt, filtriert, gut mit destilliertem Wasser ausgewaschen, dann das Substrat auf dem Filter mit Ammoniak übergossen und das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert. Es trat erst eine Trübung auf und dann ein schwacher, aber deutlicher Niederschlag von Silberchlorid.

Sorptionsmessungen mit dem zuletzt hergestellten Lignin und Chlorwasserstoffsäure.

Substrat (BI): 5 g = 0,7625 g Trockensubstanz.
Zugesetzte Flüssigkeit: 100 ccm; Dauer: 5 Minuten.

Tabelle 6.

zugesetzte ccm		ccm $\frac{n}{10}$ HCl	
$\frac{n}{10}$ HCl	H_2O	unverbraucht	verbraucht
20	80	19,20	0,80
30	70	28,90	1,10
50	50	48,00	2,00
75	25	70,80	4,20
100	—	94,56	5,44

Der Wassergehalt der Paste ist berücksichtigt.

Das Gesamtbild ist hier das gleiche wie bei den früheren Versuchen. Die geringen Mengen von Fett und Harz haben keinen Einfluß auf das Sorptionsvermögen.

Abhängigkeit des Sorptionsvermögens von dem Zustand (Feuchtigkeitsgehalt) des Substrates.

Die bisher geschilderten Versuche sind an Substraten ausgeführt, die einen bestimmten Prozentsatz Feuchtigkeit (Wasser) aufweisen. Im Folgenden soll geprüft werden, ob mit der Entziehung des Wassers ein Verlust der Sorptionsfähigkeit für Chlorwasserstoffsäure verbunden ist oder nicht.

Zu dem Zweck wurde je 5 g Substrat (BI = 0,7625 g Trockensubstanz) bei verschiedenen Temperaturen getrocknet und zwar bei 100°, 80°, 50° und 20° (eine Woche im Exsikkator). Darauf wurden die einzelnen Proben mit je 50 ccm $\frac{n}{10}$ Salzsäure und 50 ccm Wasser 10 Minuten behandelt. Ein Verbrauch von Salzsäure war nicht festzustellen. Der Feuchtigkeitsgehalt im Substrat ist demnach von ausschlaggebender Bedeutung für die Sorption von Salzsäure. Ist die Fähigkeit für die Sorption erst einmal verloren gegangen, so wird sie nicht wieder erlangt. Um dieses zu zeigen, habe ich 5 g Substrat bei 100° getrocknet, zwei Tage mit 50 ccm H_2O unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, dann 50 ccm $\frac{n}{10}$ HCl dazu gegeben und in üblicher Weise filtriert und titriert. Von der Salzsäure war nichts verbraucht.

Das Verhalten des Lignins gegenüber Kalilauge.

Nach H. Schrader[1]) und Fr. Fischer[2]) entstehen bei der Einwirkung von Alkalilauge auf Lignin Körper, die ganz das Aussehen und die Eigenschaften von Huminsäuren besitzen.

Um ein Bild über den quantitativen Verlauf dieser Reaktion zu bekommen, habe ich einige Versuche angestellt. Als stärkste Konzentration habe ich Kalilauge von $^1/_{10}$ Normalität verwandt. Auch bei den Versuchen mit den geringsten Konzentrationen trat bereits Lösung des Lignins ein, was an der mehr oder weniger intensiven Färbung der Filtrate zu er-

[1]) Abh. Kohle 6, 27 [1921].
[2]) „ „ 5, 332 [1920].

kennen war. Zur Filtration habe ich quantitative Filter von Schleicher und Schüll benutzt, da sich Membranfilter[1]) als ungeeignet erwiesen, unter zu Hilfenahme der Wasserstrahlpumpe.

Sabelle 7.

Substrat (BI): 5 g = 0,7625 g Trockensubstanz
Zugesetzte Flüssigkeit: 100 ccm; Dauer 5 Minuten

ccm		ccm $\frac{n}{10}$ KOH	
$\frac{n}{10}$ KOH	H_2O	unverbraucht	verbraucht
5	95	2'45	2,55
10	90	6,50	3,50
20	80	15,00	5,00
25	75	18,40	6,60
50	50	40,60	9,40
75	25	62,00	13,00
100	—	82,90	17,10

Das Wasser der Paste ist in die Berechnung einbezogen. Mit dem Ansteigen der Konzentration geht ein Mehrverbrauch von Kalilauge Hand in Hand.

Die ausgewaschene Menge war so minimal, daß sie in der Rechnung nicht berücksichtigt wurde. Auf eine Entfernung des Substrates vom Filter mußte bei den Auswaschversuchen verzichtet werden, da es nicht ohne Verlust von dem Filter heruntergebracht werden konnte. Das Substrat wurde deshalb samt Filter mit Wasser behandelt. Bei einem $4^1/_2$ Tage-Versuch (Konzentration wie bei Versuch 5) wurden 17,50 ccm KOH aus der Lösung genommen. Von vorher getrocknetem Substrat (60°) wurden in einem 5 Minuten-Versuch 12,00 ccm KOH sorbiert. (Konzentration wie oben.) Der Verbrauch ist also in beiden Fällen größer.

Lignin und Ammoniak.

Die Versuchsergebnisse sind analog denen, die bei den Untersuchungen von Lignin und Kalilauge erhalten sind. Nur die Zeit spielt hier nicht die Rolle wie oben. Als Filtermaterial

[1]) nicht widerstandsfähig genug gegen die alkalische Flüssigkeit.

haben mir wieder quantitative Papierfilter von Schleicher & Schüll gedient. Die Filtrate waren schwach gelb gefärbt, was auf einen chemischen Eingriff in das Lignin hindeutet. (Auch hier ist das Wasser der Paste berücksichtigt.)

Tabelle 8.

Substrat (BI): 5 g = 0,7625 g Trockensubstanz.

Zugesetzte Lösung: 100 ccm; Einwirkungsdauer: 5 Minut.

	zugesetzte ccm		ccm $\frac{n}{10}NH_4OH$	
	NH_4OH	H_2O	unverbraucht	verbraucht
1	20	80	16,30	3,70
2	30	70	25,00	5,00
3	50	50	42,80	7,20
4	100	—	88,20	11,80
5	200	—	186,9	13,1

Auch hier ist das Wasser der Paste berücksichtigt.

Ein $1^1/_2$ Tage-Versuch (wie Versuch 3 obiger Tabelle angesetzt) zeitigte das gleiche Ergebnis.

Von vorher getrocknetem Lignin wurde etwas mehr (7,4 ccm für Versuch 3) Ammoniak aufgenommen.

Bei den Auswaschversuchen ließ sich im Filtrat kein Ammoniak mehr finden.

Im ausgewaschenen Substrat konnte das Ammoniak mit Kalilauge und Lakmuspapier nachgewiesen werden.

Lignin und schweflige Säure.

Die verwendete schweflige Säure war ungefähr $\frac{n}{10}$. 20 ccm der schwefligen Säure entsprechen 20,12 ccm einer $\frac{n}{10}$-Jodlösung. Zur Filtration wurden wieder quantitative Filter von Schleicher & Schüll benutzt, aber ohne Anwendung von Druck.

Tabelle 9.

Substrat (B I): 5 g = 0,7625 g Trockensubstanz.

Zugesetzte Flüssigkeit: 100 ccm; Einwirkungsdauer: 5 Minuten.

	zugesetzte ccm		ccm H_2SO_3	
	H_2SO_3	H_2O	unverbraucht	verbraucht
1	10	90	8,65	1,35
2	20	80	15,01	4,99
3	30	70	21,57	8,43
4	50	50	34,79	15,21
5	100	—	70,00	30,00
6	200	—	166,10	33,90
7	300	—	263,00	37,00

Der Wassergehalt der Paste ist berücksichtigt.

Die Zeitdauer der Einwirkung hat keinen Einfluß auf die Sorption. So wurde für Versuch 4 nach zwei Minuten ein Verbrauch von 15,21 ccm und nach $18^1/_2$ Stunden von 15,22 ccm H_2SO_3 gefunden.

Versuchsreihe mit veränderter Substratmenge.

Tabelle 10.

Substrat (B II): 2 g = 0,330 g Trockensubstanz.

	zugesetzte ccm		ccm H_2SO_3	
	H_2SO_3	H_2O	unverbraucht	verbraucht
1	20	80	17,39	2,61
2	30	70	24,85	5,15
3	50	50	39,41	10,59
4	100	—	75,99	24,01

Der Wassergehalt der Paste ist berücksichtigt.

Bei 60° getrocknetes Lignin vermochte etwas mehr schweflige Säure (10,64 ccm für Versuch 3 in der letzten Tabelle) zu binden. Dann wurden Versuche angestellt, bei denen unter Druck filtriert wurde, um die Auswaschbarkeit der schwefligen Säure zu prüfen. Im Waschwasser wurde keine schweflige Säure mehr gefunden. Die Zahlenergebnisse von den Hauptversuchen sind hierbei nicht zu verwerten wegen der Verluste an schwefliger Säure, die beim Absaugen infolge der Flüchtigkeit der Säure entstehen.

Lignin der Eiche und schweflige Säure.

Tabelle 11.

Substrat (B II) : 2 g = 0,330 g Trockensubstanz.
Zugesetzte Flüssigkeit: 100 ccm; Einwirkungsdauer: 5 Minuten.

zugesetzte ccm		ccm H_2SO_3	
H_2SO_3	H_2O	unverbraucht	verbraucht
20	80	18,04	1,96
30	70	25,05	4,95
50	50	40,29	9,71
75	25	58,20	16,80
100	—	77,84	22,16

Der Wassergehalt der Paste ist berücksichtigt.

Zum Schluß folgt eine Versuchsreihe, bei der das Lignin aus einer japanischen Wurzel, der Dioscorea Tokoro, als Substrat verwandt wurde.

Die Versuchsbedingungen sind die gleichen wie oben.

Tabelle 12.

Substrat : 2 g = 0,341 g Trockensubstanz.

zugesetzte ccm		ccm H_2SO_3	
H_2SO_3	H_2O	unverbraucht	verbraucht
20	80	15,71	4,29
30	70	22,36	7,64
50	50	37,80	12,20
100	—	74,90	25,10

Der Wassergehalt der Paste ist in Rechnung gezogen.

Daß H_2SO_3 in das Lignin eingetreten ist, wurde durch folgenden kleinen Versuch gezeigt. Das beladene und gut mit destilliertem Wasser ausgewaschene Substrat wurde in konzentrierter Salpetersäure gelöst. Auf Zusatz von $BaCl_2$-Lösung fiel ein Niederschlag von $BaSO_4$ aus.

Ein Unterschied der aus verschiedenen Pflanzen gewonnenen Lignine im Verhalten gegenüber schwefliger Säure ist nicht vorhanden. Bei Erhöhung der Menge des Substrates oder der Konzentration der Lösung oder Vermehrung des Flüssigkeitsvolumens bei gleicher Konzentration stieg auch der Verbrauch an schwefliger Säure.

Lignin und Jodlösung (gelöst in Jodkalium).

Die Erscheinungen bei den früheren Versuchen (Abhängigkeit der sorbierten Menge von Konzentration der zugesetzten Lösung, Menge des Substrates und der Zeit; fehlende Auswaschbarkeit) treten auch hier wieder auf. 10 ccm der Jodlösung benötigen zur Umsetzung 9,5 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ - Lösung.

Versuche von 5 Minuten Einwirkungsdauer.

Tabelle 13.

Substrat B II: 2 g = 0.330 g Trockensubstanz; zugesetzte Lösung: 100 ccm.

zugesetzte ccm		ccm Jodlösung	
Jodlösung	H_2O	unverbraucht	verbraucht
5	95	4,02	0,98
10	90	7,63	2,37
20	80	16,842	3,158
30	70	25,16	4,84
50	50	42,685	7,315
75	25	65,26	9,74
100	—	88,37	11,24
100	—	87,68	12,52

Dauer: 1 Stunde.

Der Wassergehalt der Paste ist berücksichtigt.

2 Tage-Versuche.

Tabelle 14.

	zugesetzte ccm		ccm Jodlösung	
	Jodlösung	H_2O	unverbraucht	verbraucht
1	5	95	2,554	2,446
2	10	90	5,871	4,129
3	30	70	22,105	7,895
4	50	50	39,63	10,37
5	75	25	61,95	13,05
6	100	—	84,32	15,68

Der Wassergehalt der Paste ist berücksichtigt.

Dauer: 1 Stunde.

Bei der Auswaschung fand sich nur äußerst wenig Jod im Waschwasser. Dies ist auf das Filter zurückzu-

führen [1]). Es wurde zusammen mit dem Substrat der Auswaschung unterzogen, da das Substrat vom Filter teilweise nicht zu entfernen war.

Eine weitere Probe wurde unter den Bedingungen wie bei Versuch 4 während 22 Stunden geschüttelt. Sorbiert waren 10.53 ccm.

Der gleiche Versuch, der sechs Tage durchgeführt wurde, ergab einen Verbrauch von 16,32 ccm Jodlösung = 0,19038 g J_2. Auf trockenes Substrat berechnet beträgt es 57,69 %.

Bei 60° getrocknetes Lignin verbrauchte in 15 Minuten 12,37 ccm Jodlösung bei gleicher Konzentration der J_2-Lösung.

Schütteln des Substrates mit dem Adsorbendum, Verlängerung der Zeit, in der der Vorgang verläuft, und vorheriges Trocknen des Substrates bedingen demnach erhöhte Aufnahme von Jod aus der Lösung.

Nachweis des Jods im Substrat. 1.) Das gut gewaschene Substrat wurde mit starker Salzsäure schwach erwärmt und das Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt: Rotfärbung.

2.) Eine andere Probe wurde mit ca. 8 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung versetzt, geschüttelt und filtriert. Dann wurde zu einem Teil des Filtrates Chlorwasser und Stärkelösung zugesetzt: Blaufärbung. Ein anderer Teil wurde mit Chlorwasser versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Chloroform ausgeschüttelt. Versuche mit wässeriger Jodlösung ließen ebenfalls einen beträchtlichen Verbrauch von Jod erkennen, ebenso Versuche mit wässeriger Bromlösung.

Das Verhalten des Lignins gegenüber Salzen.

1.) Kaliumbisulfit. Dieses Salz hat insofern Interesse, als in der Technik auch ein Salz der schwefligen Säure, das Calciumbisulfit, zur Aufschließung des Holzes und zur Zellstoffgewinnung Verwendung findet, allerdings bei erhöhter Temperatur.

Vielleicht wäre es sogar möglich gewesen, hier bei gewöhnlicher Temperatur und niedriger Konzentration der Lö-

[1]) Eine Annahme, die durch blinde Versuche mit Filtrierpapier und Jodlösung bestätigt ist. Wegen der minimalen Menge wurde dieses Jod nicht berücksichtigt.

sungen auf Sorptionsverbindungen zu stoßen. Die erhaltenen Ergebnisse waren aber nicht zu verwerten, da keine Uebereinstimmung bei den einzelnen Versuchen zu erzielen war. Immerhin ließ sich feststellen, daß Sorption ungefähr in der Stärke wie bei den Versuchen mit schwefliger Säure eintrat.

2.) Salze, wie Kaliumchlorid und Silbernitrat, wurden überhaupt nicht aufgenommen.

Sorption von Farbstoffen an Lignin.

Bei der Aufnahme von Farbstoffen an organische Substrate hat man es — neben einigen Fällen einer chemischen Verbindung — meist mit einer Sorption zu tun.

L. Pelet-Jolivet[1]) hat die Bindung von organischen Farbstoffen an Wolle, Baumwolle und Seide verfolgt und dabei teilweise Resultate erhalten, für die die Adsorptionsisotherme Gültigkeit hat (was allerdings für die Theorie der Erscheinung kaum etwas besagt). Die folgenden Versuche sollen dazu dienen, einen Anhaltspunkt zu gewinnen, ob beim Lignin ähnliche Verhältnisse vorliegen oder nicht.

Vorversuche zur Feststellung des sauren oder basischen Charakters des Lignins.

Aus der Bindung von basischen oder sauren Farbstoffen durch anorganische oder organische Substrate läßt sich die Ladung des betreffenden Sorbens feststellen, da man allgemein annimmt, daß ein saurer Farbstoff negative und ein basischer positive elektrische Ladung besitzt. Daraus ergibt sich dann der basische oder saure Charakter des Substrates.

Je 2 g Lignin (B II) wurden mit einer 0,02 %igen Farbstofflösung versetzt. Nach einer Stunde wurde filtriert und ausgewaschen, anfangs mit kaltem, darauf mit heißem Wasser.

	Farbstoff	elektr. Ladung	Aufnahme oder nicht	Waschwasser
1	Nilblau	+	aufgenommen	farblos
2	Neutralblau	+	„	„
3	Wasserblau	—	nicht aufgenommen	gefärbt
4	Kongorot	—	„	„

[1]) l. c.

Bei Versuch 1 und 2 ließ sich der Farbstoff weder durch kaltes noch durch heißes Wasser auswaschen, wohl aber durch Alkohol ohne Anwendung von Wärme. Bei Versuch 3 und 4 genügte bereits kaltes Wasser, um den Farbstoff wieder vollständig zu entfernen. Das Substrat war bei Versuch 1 und 2 deutlich gefärbt.

Danach hat das Lignin, da es basische Farbstoffe bindet, negative Ladung und besitzt demnach sauren Charakter.

Sorptionsmessungen mit basischen Farbstoffen.

Die Ausgangslösungen der Farbstoffe waren 0,02 %ig. Wegen der Konstruktion des Kolorimeters*) konnten keine größeren Konzentrationen verwendet werden.

Da durch Papierfilter oder Glaswolle filtrierte Lösungen wegen des störenden Einflusses der Filtermaterialien zur Beobachtung ungeeignet waren, habe ich nur Tagesversuche ohne Filtration anstellen können.

Die Menge des Substrates betrug, wo nicht anders bemerkt, 1 g, die Gesamtlösung 100 ccm und die Zeit 1 Tag. Zu Anfang wurde öfter umgeschüttelt, dann das Substrat zum Sedimentieren gebracht und durch Beobachten der überstehenden klaren Flüssigkeit im Kolorimeter der Verbrauch an Farbstoff bestimmt.

I bedeutet die Ablesung bei Verwendung der Ausgangslösung des Farbstoffes zum Zwecke der Eichung des Kolorimeters.
II ist die Ablesung nach Beendigung des Versuches.

1. Neutralrot.

ccm Farbstofflösung	H_2O	I	II	Unterschied (Verbrauch)
100	—	0	6	6
75	25	25	36	11
50	50	49	60	11
30	70	68	$78^1/_2$	$10^1/_2$
20	80	78	88	10

Vorheriges Trocknen des Substrates hat keinen Einfluß auf die Aufnahme des Farbstoffes.

*) Hellige, Freiburg.

2. Nilblau.

ccm Farbstofflösung	H_2O	I	II	Verbrauch
100	—	2	7	5
85	15	19½	24	4½
75	25	31	36	5
50	50	54	60½	6½
30	70	74	80½	6½

Versuche mit doppelter Menge Substrat.

ccm Farbstofflösung	H_2O	I	II	Verbrauch
100	—	2	9	7
85	15	19½	27½	8
75	25	31	38½	7½
50	50	54	62	8
30	70	74	82	8

Der Verbrauch von Farbstoff ist ein wenig gestiegen.

Versuche mit Lignin der Eiche als Substrat.

ccm Farbstofflösung	H_2O	I	II	Verbrauch
100	—	2	15	12
85	15	19½	35½	15
75	25	31	45	14
50	50	54	68	14
30	70	74	96	16

Die Aufnahme von Farbstoff ist hier verstärkt.

3. Fuchsin.

ccm Farbstofflösung	H_2O	I	II	Verbrauch
100	—	0	6	6
85	15	20	24	4
75	25	28	33	5
50	50	53	58	5
30	70	71	77	6

4. Brillantgrün.

ccm				
Farbstofflösung	H_2O	I	II	Verbrauch
100	—	10	12	2
85	15	17	19	2
75	25	28	30	2
50	50	46	48	2
30	70	63	64	1

Die Stärke der Aufnahme der Adsorbenden schwankt bei den einzelnen Farbstoffen. Am schwächsten ist sie beim Brillantgrün. Bei jeder Versuchsreihe ist sie konstant.

Quantitative Versuche mit sauren Farbstoffen, die nach dem Gesagten zwar überflüssig erschienen, ließen sich nicht durchführen, da die Lösung auch nach Tagen und Wochen immer noch trübe war.

Die Natur der sogenannten Ligninsäure.

Nachweis des kolloiden Charakters.

Darstellung von Ligninsäure.[1])

Mit Aceton und Aether gereinigtes Holzmehl wurde mit der ca. dreifachen Menge 5 %iger Kalilauge übergossen und im Autoklaven 6 Stunden bei 130—140° und $2^1/_2$ Atmosphären Druck erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und vom Ungelösten durch ein Faltenfilter abfiltriert bis zum Klarwerden des Filtrates. Alsdann wurde das Filtrat mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Dabei fiel ein gelbbrauner Niederschlag aus, die sogenannte Ligninsäure. Sie wurde durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser und darauffolgendes Dekantieren bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gereinigt und alsdann filtriert. Ein Koliertuch hierbei zu verwenden, war nicht angängig. Es wurde daher teils auf der Nutsche abgesaugt, teils mit Hilfe eines großen Faltenfilters die Trennung des Substrates von der Flüssigkeit erreicht. Beides war sehr zeitraubend. Dieses Präparat hatte braune Farbe und besaß ganz das Aussehen und den Charakter eines Geles. Es löste sich leicht in verdünntem Ammoniak unter Hinterlassung eines geringfügigen Rückstandes, der unter dem Mikroskop betrachtet Gewebestruktur zeigte und in Kalilauge unlöslich war. Das Gel habe ich nicht getrocknet, um es später als Paste zu Sorptionsmessungen verwenden zu können.

Löslichkeitsversuche.

Lösungsmittel	Löslichkeit	Farbe des Filtrates (durch Membranfilter)
$\frac{n}{20}$ KOH	leicht	braun
$\frac{n}{20}$ NH_4OH	schwerer	„
$\frac{n}{20}$ Na_2CO_3	wenig	etwas heller
$\frac{n}{20}$ $NaHCO_3$	noch weniger	noch heller

[1]) Nach Pringsheim, Ber. 56, 2095 [1923].

Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist ähnlich wie beim Lignin. Es trat keine Lösung ein.

Das spezifische Gewicht betrug 1,327 (bestimmt mittels Pyknometer).

Herstellung des Ligninsäure-Sols.

Zu dem Zweck wurde die Paste in Ammoniak gelöst, an der Wasserstrahlpumpe schnell abgesaugt, um etwaige Verunreinigungen zurückzuhalten, und die ammoniakalische Lösung im Kollodiumdialysator dialysiert, bis im Außenwasser kein Ammoniak mittels Neßlers Reagens nachzuweisen war. Das so gewonnene Produkt zeigte alle Eigenschaften einer kolloiden Lösung. Auch bei langem Auswaschen der Paste im Laufe der Herstellung bildete sich eine sehr verdünnte kolloide Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften.

Die Lösung besitzt braune Farbe. Hindurchgesandte Lichtstrahlen werden diffus zerstreut (Tyndall-Versuch). Gegen Lakmus und auch Curcuma reagiert die Lösung neutral. Sie passiert unverändert das Papierfilter. Auch Membranfilter halten nicht alle Teilchen zurück. Das Filtrat ist noch schwach braun gefärbt und zeigt das Tyndall-Phänomen. Bei der ultramikroskopischen Untersuchung „zeigt sich neben einzelnen Ultramikronen eine unauflösliche diffuse Zerstreuung, sodaß ein Teil der Substanz in ultramikroskopisch nicht auflösbaren Amikronen vorzuliegen scheint.“ [1] Die polarimetrische Prüfung ergab eine große spezifische Rechtsdrehung.

Zusatz von Säuren und Salzen (Elektrolyten) bewirkt Koagulation. Danach läßt sich die Lösung sofort klar filtrieren — wenn auch äußerst langsam — was vorher nicht der Fall war. In der Wärme ist sie ziemlich beständig. Nach dem Trocknen im Exsikkator ist der Rückstand in verdünntem Ammoniak noch vollkommen löslich. Wird dagegen auf dem Wasserbade getrocknet, so nimmt die Schwerlöslichkeit derart zu, daß sich in Ammoniak nur noch ein Teil wieder auflöst.

[1] Die ultramikroskopische Untersuchung wurde im anorganischen Institut der Universität Göttingen von Herrn Dr. Thiessen ausgeführt, dem ich auch hier für seine freundliche Hilfe danke.

Auch Kalilauge verhält sich nicht anders (Alterungserscheinung). Beim Eintrocknen der Lösung, besonders aber der Paste behält die Ligninsäure das glänzende Aussehen, sie bekommt Risse und Sprünge wie Glas.

Eine besondere Eigenschaft der Ligninsäure ist die, daß sie beim Schütteln einen ziemlich lange haltbaren Schaum bildet.

Wird die Dialyse zu lange ausgedehnt, so fällt ein schmutzig-gelber Niederschlag aus, der dadurch charakterisiert ist, daß er sich nicht mehr in Ammoniak auflöst.

Gegen Einwirkung der Luft und gegen Bakterien ist die Ligninsäure sehr empfindlich. Sie scheint einen ausgezeichneten Nährboden für Mikroorganismen [1]) (auch für Pilze) abzugeben. Paste, die einige Zeit der Luft ausgesetzt war, überzog sich bald mit einer Pilzdecke.

Die kolloide Ligninsäure hat nicht etwa den Charakter eines Ammoniumsalzes, dessen Bildung im Laufe der Herstellung nicht unwahrscheinlich wäre. Die Reaktion auf NH_4 verlief negativ.

Prüfung auf positiven oder negativen Charakter.

Ein Tropfen der kolloiden Lösung auf Filtrierpapier erzeugte einen homogenen, schwach braun gefärbten Fleck, der keinen Wasserrand hatte. Der Vorgang beim Aufsteigen der Lösung in Filtrierpapierstreifen verlief analog.

Nach F. Fichter und N. Sahlbom [2]) haben die negativ geladenen Kolloide die Eigenschaft, in Filtrierpapier unzersetzt aufzusteigen, während die positiv geladenen beim Kapillarisieren ihre Ladung durch die negativ geladene Zellulose verlieren und zersetzt werden. Das Wasser erreicht hierbei eine größere Steighöhe als das Kolloid, das ausflockt.

Aus dem Versuch geht demnach hervor, daß die Ligninsäure negative elektrische Ladung besitzt.

Zur Feststellung der elektrischen Ueberführung [3]) wurde die Lösung (1,349 %) in einer Verdünnung 1 : 10 angewandt (110 Volt, 2 M. A.). Schon nach einigen Minuten ließ sich eine Wanderung der Teilchen zur Anode feststellen, wo

[1]) Vgl. Pringsheim l. c. und Abh. Kohle 1921.
[2]) Koll. Zeitschr. 8, 1—2 (1911).
[3]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie (1912), S. 43.

sie ausflockten. Diese Erscheinung wurde nach einiger Zeit noch deutlicher. Das Kolloid ist demnach negativ geladen, ein Resultat, das mit dem obigen bei der Prüfung mit Filtrierpapier übereinstimmt.

Bei Zusatz von minimalen Mengen Salzsäure trat gleichfalls Wanderung zur Anode ein. Nach Zugabe von ganz wenig Natronlauge konnte an der Kathode keine deutliche Flockung erkannt werden, eine Erscheinung, die wohl unter dem Einfluß der Elektroden zustande kam. Im Anodenschenkel trat nach einiger Zeit Schichttrennung ein. Die Flüssigkeit in der Nähe der Anode wurde klar. Wohl durch das Aufsteigen von Gasblasen wurden einige Teilchen mit hochgerissen an die Anode, koagulierten dort und blieben oben im Schaum. In der Biegung des U-Rohres sammelte sich immer mehr von dem Kolloid an.

Zur ultramikroskopischen Untersuchung[1]) wurde die Lösung (1,370 % Trockensubstanz) in einer Verdünnung 1 : 200 benutzt. Die Auszählung ergab, daß sich in einem Raum von 281 μ^3 im Mittel 1,28 Ultramikronen befinden. Zur Berechnung der Teilchengrößen kann man indes diesen Wert nicht benutzen, da neben den sichtbaren Teilchen eine unbekannte Menge Amikronen festzustellen war („Amikronenkegel" im Ultramikroskop).

Leitfähigkeit.

Die Leitfähigkeit bei Kolloiden weist Werte auf, die innerhalb sehr weiter Grenzen liegen. Sie kann äußerst klein sein, kann aber auch beträchtliche Größen annehmen. Die Träger der Elektrizität sind einmal die kolloiden Teilchen selbst und dann geringe Verunreinigungen. Bei der untersuchten kolloiden Lösung wurde die Leitfähigkeit zu $700 \cdot 10^{-6}$ gefunden (Konzentration der Lösung: 1,349 %, Temperatur 18°).

Peptisationsversuche.

1. Mit Ammoniak. 1 g des Gels (= 0,1076 g Trockensubstanz) wurde in Wasser suspendiert und mit verschiedenen Mengen von $\frac{n}{10}$ Ammoniak und Wasser versetzt, sodaß das Gesamtvolumen immer 200 ccm betrug. Bereits die geringe Menge

[1]) s. Anmerkung S. 31.

von ca. 0,05 ccm $\frac{n}{10}$ NH_4OH genügte hierbei zur Bildung einer haltbaren kolloiden Lösung. 0,05 ccm $\frac{n}{10}$ NH_4OH entsprechen 0,000085 g NH_3. Die Stärke der Lösung ist dann ca. $\frac{n}{3600}$. Um das Kolloid klar zu lösen (bei derselben Menge Substrat), waren 0,3 ccm $\frac{n}{10}$ NH_4OH nötig, d. i. 0,00051 g NH_3. Hier ist die Konzentration ungefähr $\frac{n}{6000}$. Beim Uebergang in eine klare Lösung schlug die Farbe in einen dunkleren Farbton um.

2. Mit Soda. Die Peptisations- und Lösungsfähigkeit von Soda ist bedeutend geringer als die von Ammoniak. Sie beträgt nur den fünften Teil davon.

Unter den gleichen Bedingungen wie bei 1.) haben 0,3 ccm $\frac{n}{10}$ Na_2CO_3-Lösung, d. i. 0,00186 g Na_2CO_3, die Fähigkeit, ein beständiges Sol zu bilden. Diese Lösung ist ungefähr $\frac{n}{7000}$. Zur Bildung einer klaren Lösung waren 2 ccm erforderlich, d. i. 0,0106 g Na_2CO_3. Die Lösung ist dann ca. $\frac{n}{1000}$. Auch hierbei änderte sich der Farbton.

3. Cyankalium. Dieselben Wirkungen wurden durch Cyankalium erzielt. Es trat wieder Bildung einer kolloiden Lösung und Auflösung der Ligninsäure ein. Allerdings waren dabei größere Mengen anzuwenden (ca. 0,1 g).

4. Durch Zusetzen von Anilinwasser konnte in einigen Stunden weder Peptisation noch Lösung erreicht werden.

Der Versuch zur Bestimmung der Goldzahl nach Zsigmondy[1]) ergab, daß meiner Ligninsäure keine Schutzwirkungen zukommen.

Die Oberflächenspannung ist nicht sehr verschieden von der des Wassers. Die Messungen wurden ausgeführt mit dem Stalagmometer nach Traube durch Vergleich der Tropfenzahl des Wassers und der kolloiden Lösung. Die Tropfenzahl für Wasser betrug 38,8, für Ligninsäure 40,8. Ein Einfluß von Elektrolyten auf die Aenderung der Oberflächenspannung, die sich in einer Vermehrung oder Verminderung der Tropfenzahl äußert, wurde nicht beobachtet.

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 697 [1901

Die Viskosität für Ligninsäure hat denselben Wert wie die für Wasser. Sie wurde gemessen durch Bestimmung der Ausflußzeit eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens. Ich habe dazu eine 3 ccm - Pipette mit unten befestigter, zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhre benutzt. Die Ausflußzeit betrug für Wasser 29 Sekunden, für die Ligninsäure ebenfalls 29 Sekunden, auch nach Zusatz von Elektrolyten.

Koagulation durch Elektrolyte.

Versuche zur Bestimmung des Fällungswertes. [1]

Zu 1 ccm des Sols wurde so viel einer Elektrolytlösung von bestimmter Konzentration und so viel Wasser gegeben, daß die Gesamtflüssigkeit 10 ccm betrug. Als Fällungswert wird hier die Konzentration bezeichnet, bei der innerhalb fünf Minuten nach Zugabe des Elektrolyten eine deutlich sichtbare Flockung auftrat.

Wie nach Hardy's Regel erwartet werden mußte, sind infolge der negativen Ladung, die das Sol trägt, die Kationen für die Koagulation verantwortlich zu machen. Mit dem Steigen der Wertigkeit des Kations ist ein erhöhtes Ausflockungsvermögen verbunden.

Versuche.

Konzentration des Sols: 1,349 %.

Elektrolyt	Konzentration	ccm H_2O	ccm Elektrolyt	g im Liter
Na_2SO_4	$\frac{n}{1}$	6,0	3,0	21,306
K_2SO_4	$\frac{n}{1}$	6,5	2,5	21,782
K Cl	$\frac{n}{1}$	6,5	2,5	18,64
K Br	$\frac{n}{1}$	6,5	2,5	29,555
$CaCl_2$	$\frac{n}{1}$	8,9	0,1	0,552
$BaCl_2$	$\frac{n}{10}$	7,1	1,9	0,1978
$FeCl_3$	$\frac{n}{100}$	8,0	1,0	0,0540
$Al_2(SO_4)_3$	$\frac{n}{100}$	8,7	0,3	0,0171
Salzsäure	$\frac{n}{10}$	8,8	0,2	0,0729
Oxalsäure	$\frac{n}{10}$	8,8	0,2	0,090
Weinsäure	$\frac{n}{10}$	8,8	0,2	0,150

Auch mit positiven Hydrosolen z. B. mit $Al(OH)_3$ trat Flockung ein.

[1]) Vgl. R. Zsigmondy, Kolloidchemie S. 77 [1920].

Sorptionsvermögen des Gels.

1. Anorganische und organische Säuren.

Die Versuche wurden in genau der gleichen Weise durchgeführt, wie es beim Lignin geschehen ist.

Sorptionsmessungen habe ich angestellt mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Perchlorsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Oxalsäure und Essigsäure. Ich habe dabei die Versuchsdauer von 2 Minuten bis auf einige Wochen ausgedehnt, die verschiedensten Konzentrationen der Lösungen (von $\frac{n}{10}$ abwärts) gewählt und die Substanzmenge variiert. Sämtliche Versuche zeitigten dasselbe Ergebnis: Es konnte kein Verbrauch der Adsorbenden festgestellt werden. Auch mit schwefliger Säure konnte kein eindeutiges Ergebnis erzielt werden. Es kann nur gesagt werden, daß ein Verbrauch von schwefliger Säure auftrat, dessen Größenordnung derjenigen beim Lignin etwa entspricht.

2. Versuche mit Jodlösung (in Jodkalium).

Zur Titration der Jodlösung diente eine $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung. 20 ccm der Jodlösung gebrauchen zur Umsetzung 20,44 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Versuchsreihe von 5 Minuten Dauer. [1])

Substrat: 2 g = 0,2152 g Trockensubstanz. Zugesetzte Lösung: 100 ccm.

Tabelle 1.

ccm Jodlösung	ccm H_2O	ccm Jodlösung: Nicht aufgenommen	ccm Jodlösung: Aufgenommen
5	95	2,299	2,701
10	90	5,479	4,521
20	80	14,19	5,81
30	70	23,48	6,52
50	50	42,76	7,24
75	25	66,54	8,46
100	—	90,12	9,88

[1]) Bei diesen und allen folgenden Versuchen ist der Wassergehalt der Paste bei der Rechnung berücksichtigt.

$3^1/_2$ Tage-Versuche.

Die sonstigen Bedingungen wie bei den 5 Minuten-Versuchen.

Tabelle 2.

ccm		ccm Jodlösung	
Jodlösung	H_2O	Nicht aufgenommen	Aufgenommen
5	95	0,293	4,707
10	90	2,446	7,554
20	80	9,932	10,068
30	70	18,64	11,36
50	50	38,50	11,50
100	—	85,52	14,48

Der Wassergehalt der Paste ist berücksichtigt.

Das Jod ließ sich durch Wasser nicht auswaschen.

Beim Erhitzen des beladenen Substrates mit konzentrierter Salpetersäure entwich das gesamte Jod.

Durch Trocknen des Substrates bei 100° geht die Sorptionsfähigkeit fast ganz verloren.

In nachstehenden Versuchen [1]) ist der Einfluß der Zeit näher studiert worden.

1) 2 g Ligninsäuregel (= 0,2069 g Trockensubstanz) wurden mit 50 ccm Jodlösung übergossen (10 ccm = 0,05467 g J_2) und unter Umschütteln acht Tage im Dunkeln stehen gelassen. Dann wurde die noch in der Lösung vorhandene Jodmenge festgestellt. 0,1083 g Jod waren verbraucht, nach 4 Tagen noch 0,01018 g und nach weiteren 4 Tagen noch 0,00421 g Jod; im ganzen also 0,12169 g. Das beträgt auf Ligninsäuregel berechnet 6,08 % Jod, auf Ligninsäure trocken 58,77 % Jod.

Mit Wasser, konzentrierter KJ-Lösung und $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ war das Jod nicht aus dem Gel zu entfernen.

2.) 2 g Ligninsäuregel (= 0,2069 g Trockensubstanz) wurden mit 80 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung übergossen. Nach 8 Tagen wurde in einer Probe der Verbrauch von Jod festgestellt. Er

[1]) Diese Versuche sind von Herrn Heinrich Fischer ausgeführt, dem ich auch hier meinen Dank ausspreche.

betrug 0,1015 g. Nach 4 Tagen waren noch 0,01776 g Jod verbraucht, nach weiteren 4 Tagen 0,011423 g; im ganzen also 0,13068 g Jod. Auf Ligninsäuregel beträgt es 6,53 %, auf Trockensubstanz berechnet 63,12 % Jod.

3.) Versuche mit wässeriger Bromlösung ließen einen beträchtlichen Verbrauch von Brom erkennen, das sich durch Wasser nicht auswaschen ließ.

4.) Bei Versuchen mit Kaliumchlorid konnte auch bei längerer Einwirkungsdauer eine Aufnahme von Kaliumchlorid nicht konstatiert werden.

5.) Versuche der Sorption von Wasserstoffsuperoxyd.

Bei den Vorversuchen, die im Reagenzrohr ausgeführt sind, trat nach kurzer Zeit Katalyse ein.

Einige quantitative Versuche, bei denen das Filtrat durch Filtrieren nicht klar zu bekommen war, konnten nicht weiter geführt werden. Auch bei längerer Einwirkungsdauer verschwand die starke Trübung im Filtrat nicht. Um es zu klären, habe ich je 10 ccm einer ca. 0,5 n-Schwefelsäure zugefügt.

5 Minuten-Versuche.

10 ccm H_2O_2 entsprechen 10,5 ccm einer $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$-Lösung. Substrat: 1 g = 0,1076 g Trockensubstanz. Zugesetzte Lösung: 200 ccm.

Tabelle 3.

ccm		ccm H_2O_2	
H_2O_2	H_2O	Nicht verbraucht	Verbraucht
40	160	39,68	0,32
75	125	74,30	0,70
100	100	98,94	1,06
150	50	148,65	1,35
175	25	173,56	1,44

Der Wassergehalt der Paste ist in der Rechnung berücksichtigt.

Vor der Filtration wurden je 10 ccm Schwefelsäure zugefügt.

Tabelle 4.

16-Stunden-Versuche unter sonst gleichen Bedingungen.

ccm		ccm H_2O_2	
H_2O_2	H_2O	Nicht verbraucht	Verbraucht
60	140	59,57	0,43
30	170	30,00	—

Wasserstoffperoxyd wurde demnach in geringen Konzentrationen nicht katalysiert.

Versuche von 10 Minuten Dauer, bei denen sofort Schwefelsäure zugefügt wurde, ließen keinen Verlust von Wasserstoffperoxyd erkennen.

6.) Sorption von Farbstoffen.

Einige orientierende Versuche zeigten, daß die Verhältnisse hier ähnlich liegen wie beim Lignin. Es wurden ebenfalls basische Farbstoffe fixiert, während saure keine Anfärbung aufwiesen.

Quantitative Messungen haben sich nicht ermöglichen lassen, da das Substrat bei den meisten angewandten Konzentrationen der Farbstofflösung auch nach Wochen noch keine Neigung zeigte, ganz zu sedimentieren. Die Flüssigkeit blieb trübe und war daher zur Beobachtung nicht geeignet.

Anhang. Ueber die kolloide Natur des Casseler Braun. (Vergleich zur Ligninsäure).

Das mir zur Verfügung gestellte Casseler Braun war mit Benzol und Aceton erschöpfend extrahiert.

Dieses Präparat habe ich zu einem Vergleich mit meiner Ligninsäure benutzt. Wie schon aus früheren im hiesigen chemischen Institut gemachten Beobachtungen hervorgeht, hat dieses von Bitumen befreite Casseler Braun insofern einen kolloiden Charakter, als es schon durch geringste Mengen Ammoniak und ebenso auch durch wenig Soda in eine kolloide Lösung übergeführt und weiterhin gelöst wird. Die von mir fortgesetzten Versuche gestatten einen weitgehenden Vergleich mit dem Verhalten der kolloiden Ligninsäure. Das

Casseler Braun löst sich in Kalilauge, Ammoniak, Soda, Natriumbikarbonat. Die Löslichkeit nimmt von der Kalilauge nach dem Natriumbikarbonat hin ab.

Die kolloide Lösung habe ich durch Dialyse der ammoniakalischen Lösung hergestellt. Sie hatte braun-schwarze Farbe und zeigte das Tyndall-Phänomen. Bei der Bestimmung der elektrischen Ueberführung wies sie negative Ladung auf (110 Volt, 2 M. A.). Die Leitfähigkeit wurde zu $800 \cdot 10^{-6}$ gefunden (1,21 %). Bei der Filtration durch engporige Membranfilter ging ein Teil von dem Kolloid in das Filtrat. Die Teilchen erwiesen sich bei der ultramikroskopischen Beobachtung kleiner als die der Ligninsäure. Die Viskositätsbestimmung ergab keinen Unterschied von der des Wassers. Die Peptisationserscheinungen sind die gleichen wie bei der Ligninsäure. An erster Stelle steht hier wieder Ammoniak, sodann Soda. Auch diese Lösung zeigte wie die untersuchte Ligninsäure keine Schutzwirkungen gegenüber einer kolloiden Goldlösung. Auf Zusatz von Säuren und Salzen flockte das Kolloid aus. Auch hierbei liegen die Verhältnisse gerade so wie bei der Ligninsäure.

Zu Sorptionsmessungen habe ich das extrahierte, lufttrockene Substrat benutzt. Die Versuche sind in der gleichen Weise ausgeführt, wie beim Lignin und bei der Ligninsäure. Dabei zeigte sich, daß Säuren und Salze überhaupt nicht aufgenommen werden, Jod dagegen in fast derselben Stärke wie bei der Ligninsäue.

Bei einem Versuch[1]), in dem die maximale aufgenommene Menge Jod festgestellt werden sollte, wurden 0,5 g Casseler Braun mit 50 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung übergossen. Nach zwei Tagen betrug der Verbrauch 0,19669 g Jod. Nach 8 Tagen war er nicht mehr gestiegen. Diese Menge entspricht einem Gehalt von 39,33 %. Das abfiltrierte Substrat wurde mit Jodkalium-Lösung ausgewaschen. Dabei gingen 0,06598 g Jod in Lösung. Der Rückstand wurde mit 30 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ versetzt. Nach 24 Stunden waren 0,10278 g Jod gelöst. Ein Drittel des gesamten gebun-

[1]) Von Herrn H. Fischer.

denen Jods war also durch Jodkalium wieder aus dem Substrat gelöst, der größte Teil dann durch Natriumthiosulfat.

Die zur Verfügung gestellte Nußholzbeize[1], die durch Mischen von Casseler Braun mit Soda hergestellt wird und einen auch technisch verwerteten Farbstoff vorstellt, zeigte nach dem Lösen im Ultramikroskop starke Brownsche Bewegung. Die Lösung reagierte nicht alkalisch. Von positiven Kolloiden wie Thor-, Zirkon-, Aluminiumhydroxyd wurde der Farbstoff ausgeflockt. Elektrische Ladung ist negativ (2 M. A.).

Alle diese Eigenschaften sind die gleichen wie bei dem von mir selbst hergestellten Casseler Braun.

Besprechung der Resultate.

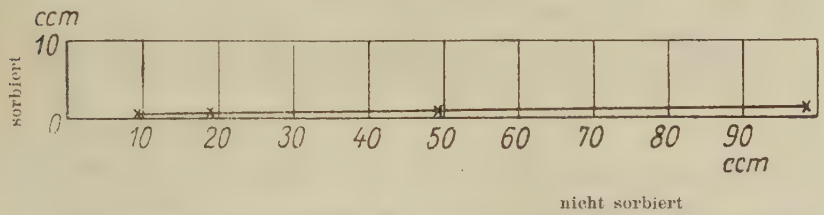
Lignin.

I. Versuche mit Chlorwasserstoffsäure.

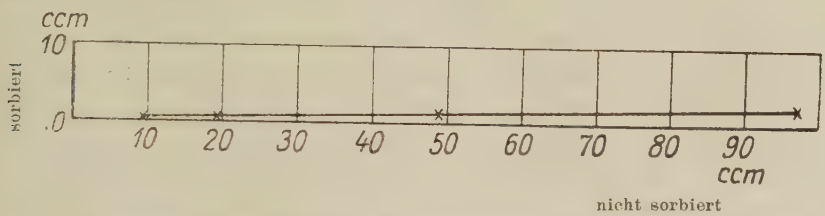
Die Versuche mit Salzsäure zeigen, daß von einer Adsorption im gewöhnlichen Sinne keine Rede sein kann. Auch eine eigentliche chemische Verbindung scheint nicht vorzuliegen, denn sonst müßte mit Verlängerung der Zeit ein Mehrverbrauch von Salzsäure eintreten. Dieses ist nicht der Fall. Versucht man, sich darüber Rechenschaft zu geben, so ließe sich folgendes sagen (Vorstellungen hierüber sind natürlich nur rein hypothetischer Natur): Vielleicht ist ein Grund für den Vorgang darin zu sehen, daß bei der großen Oberflächenentwicklung des Lignins die äußerste Schicht, die zuerst angegriffen wird, einen Schutz gegen weitere Einwirkung bildet. Erst durch Erhöhung der Konzentration oder Vermehrung des Flüssigkeitsvolumens kann dieser Widerstand überwunden werden. Daß Kapillaritätswirkungen hierbei eine Rolle spielen, geht auch daraus hervor, daß nach dem Trocknen des Substrates die Sorptionsfähigkeit vollkommen verloren gegangen

[1] Aussehen eines festen, trockenen Hydrogels.

ist. Die großen Hohlräume zwischen den Teilchen sind jetzt verschwunden (Alterung). Nachstehende Diagramme geben einen Ueberblick über das Verhältnis der sorbierten Menge Salzsäure zur nicht sorbierten. Sie zeigen nicht den gewöhnlichen Verlauf von Sorptionskurven.



Substrat: 1 g (0,1403 g getrocknet); Lösung: 100 ccm; Dauer: 2 Minuten. (Tabelle 1.)



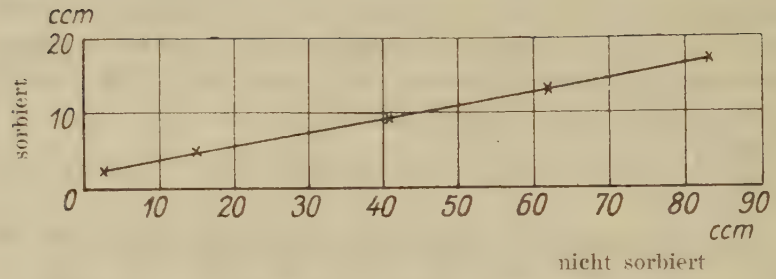
Substrat: 5 g (0,7015 g getrocknet); Lösung 100 ccm; Dauer: 2 Minuten. (Tabelle 2.)

Durch Auswaschversuche konnte die feste Bindung zwischen Lignin und Salzsäure noch deutlicher bewiesen werden. Die Auswaschbarkeit beruht einerseits darauf, daß die Salzsäure, die den Feuchtigkeitsgehalt des filtrierten Substrates zum kleinen Teil mit ausmacht, ohne Weiteres durch Wasser ersetzt werden kann; andererseits wird aber auch ein Teil der durch Difussion in die Hohlräume des Lignins eingedrungenen Salzsäure beim Behandeln mit Wasser herausbefördert. Durch öfteres Auswaschen ließ sich nur noch eine ganz geringe Menge Salzsäure entfernen. Der Rest ist also fest gebunden.

II. Die Versuche mit Kalilauge, Ammoniak, schwefliger Säure und Jod.

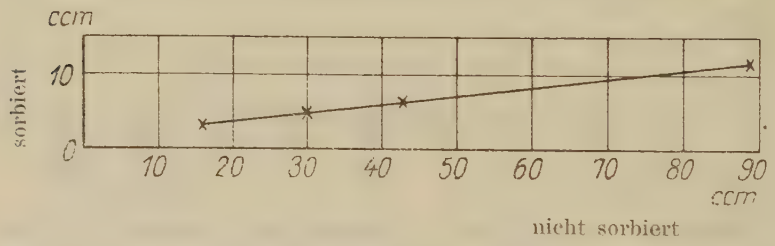
Von einer typischen Adsorptionsverbindung kann auch hier nicht gesprochen werden. Die Diagramme geben gerade Linien.

Kalilauge.



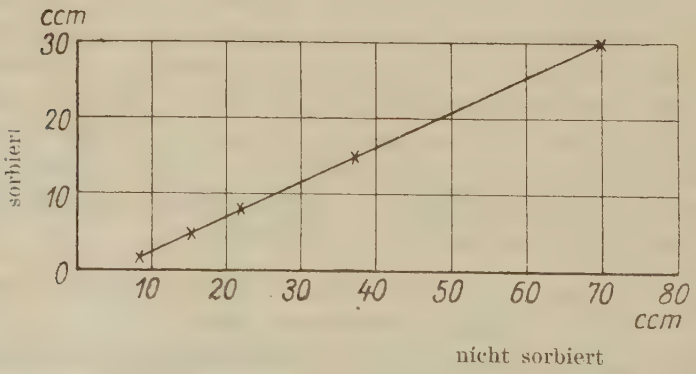
Substrat: 5 g (0,7625 g trocken); Gesamtlösung: 100 ccm; Dauer: 5 Minuten. (Tabelle 7.)

Ammoniak.



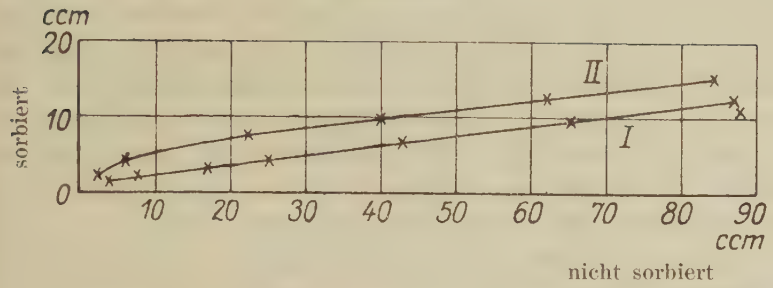
Substrat: 5 g (0,7625 g trocken); Gesamtlösung: 100 ccm; Dauer: 5 Minuten. (Tabelle 8.)

Schweflige Säure.



Substrat: 5 g (0,7625 g trocken); Gesamtlösung: 100 ccm; Dauer: 5 Minuten. (Tabelle 9.)

Jodlösung.



Substrat: 2 g (0,330 g trocken); Gesamtlösung: 100 ccm; Dauer: I 5 Minuten, II 2 Tage. (Tabelle 13 und 14.)

Die Färbung der Filtrate bei den Versuchen mit Kalilauge und Ammoniak deuten auf einen durch eine chemische Umsetzung bedingten Lösungsvorgang hin. Die Reaktionen mit Jod sind abhängig von der Zeit.[1] Vorheriges Trocknen des Substrates bedingt Beschleunigung der Reaktion. Der Verbrauch von schwefliger Säure und Jod ist sehr beträchtlich. Bei einem 6 Tage-Versuch mit Jod beträgt er 57,69 % des trockenen Substrates. Die Bindung der Adsorbenden an das Lignin ist sehr fest, denn die Auswaschversuche mit Wasser verliefen negativ. Ein Teil des Jods ließ sich durch Natriumthiosulfat entfernen. Die Flüssigkeit zeigte auch bei Versuchen von längerer Dauer keine saure Reaktion, sodaß also eine Substitution unter Bildung von Jodwasserstoffsäure nicht in Frage kommt. Es kann sich also nur um eine Anlagerung an eine Doppelbindung handeln. Die aufgenommene Menge Jod für die Formel von Schrauth berechnet ergibt im Molekül ca. 3,5 Atome. Man könnte sich denken, daß dadurch (bei Annahme von 4 Atomen) die vier Doppelbindungen abgesättigt werden.

Bei den Versuchen der Sorption von Salzen an Lignin war kein Verbrauch festzustellen.

III. Die Versuche mit Farbstoffen.

Es tritt bei den Versuchen mit basischen Farbstoffen ein deutlich meßbarer Verbrauch an Farbstoff ein und zwar sind

[1]) Hier ist zum Unterschied von den Versuchen mit Salzsäure die äußere Reaktionsschicht durchlässig für das Adsorbendum.

die Unterschiede bei allen angewandten Konzentrationen die gleichen. Es ist also immer die gleiche Menge Farbstoff fixiert. Reversible Sorption findet nicht statt, ganz ähnlich wie bei der Einwirkung von Farbstoffen auf entgegengesetzt geladene anorganische Substrate.[1]) Die Auswaschversuche verliefen so, daß sich mit Wasser nichts auswaschen ließ, wohl aber mit Alkohol. Es ist also eine richtige Anfärbung eingetreten. Aehnliche Vorgänge hat Pelet-Jolivet[2]) beschrieben.

Saure Farbstoffe werden nicht sorbiert entsprechend ihrer elektrischen Ladung.

Ligninsäure.

I. Nachweis des kolloiden Charakters.

Durch die im experimentellen Teil mitgeteilten Versuche und Tatsachen ist bewiesen, daß es sich bei der sogenannten Ligninsäure um ein Kolloid handelt, das aber infolge leicht eintretender Autoxydation nicht sehr lange unverändert haltbar ist. Die Ligninsäure ist ein negativ geladenes Kolloid mit überwiegend großen Teilchen. Sie zeigt Alterungs- wie auch Peptisationserscheinungen, leitet den elektrischen Strom beträchtlich und wird durch Elektrolytzusatz koaguliert. Schutzwirkungen kommen der untersuchten Ligninsäure nicht zu. Die Oberflächenspannung zeigt fast keine, die Viskosität keine Abweichung von der des Wassers.

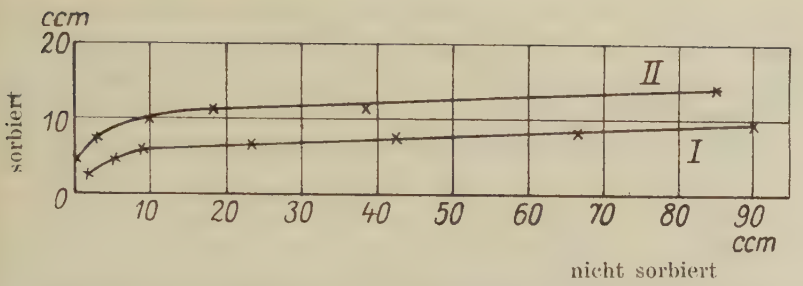
II. Sorptionsvermögen des Gels.

Sorptionsmessungen mit alkalischen Reagenzien kamen von vornherein nicht in Betracht wegen der außerordentlich großen Löslichkeit der Ligninsäure in diesen Medien. Sorption von Säuren, anorganischen wie organischen, findet nicht statt, ebensowenig von Salzen. Bei den Versuchen mit Jodlösung ergibt sich bei der graphischen Darstellung ein Kurvenbild, das der Adsorptionsisotherme entsprechen würde.

---

[1]) H Rheinboldt und E. Wedekind, Über die Bindung organischer Farbstoffe durch anorganische Substrate. Kolloidchem. Beihefte XVII.

[2]) l. c.



Substrat: 2 g (0,2152 g trocken); Gesamtlösung: 100 ccm; Dauer: I 5 Minuten; II $3^1/_2$ Tage. (Tabelle 1 und 2.)

Da Gele relativ große Räume zwischen den einzelnen Teilchen besitzen, ist auf die Sorption von Jod die Porosität des Gels nicht ohne Einfluß. Dafür spricht auch, daß nach längerer Zeit mehr Jod [1]) sorbiert wird als nach kurzer Einwirkungsdauer, und dann, daß nach dem Trocknen des Gels die Sorptionsfähigkeit fast ganz verloren gegangen ist, da jetzt die Hohlräume in dem Gel verschwunden sind (Alterung). Bei einem Versuch wurde die maximale aufgenommene Menge Jod zu 63,12 % des trockenen Substrates gefunden. Durch Auswaschen mit Wasser, Jodkalium-Lösung und $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat ließ sich kein Jod entfernen. Vermutlich geht neben der eigentlichen Sorption eine chemische Verbindung einher. Abspaltung von Jodwasserstoffsäure ist nicht eingetreten, da die Lösung nicht sauer reagierte. Also kann der chemische Vorgang nicht in einer Substitution bestehen.

Die Vorversuche mit Wasserstoffperoxyd ließen eine deutlich auftretende Katalyse erkennen. Bei den quantitativen Messungen ist gezeigt worden, daß in ganz verdünnten Lösungen auch bei längerer Zeitdauer (16 Stunden) durch Ligninsäure weder Sorption noch Zersetzung des Wasserstoffperoxyds erfolgt. Von einer bestimmten Konzentration (ca. $\frac{n}{50}$) an ist sie deutlich verfolgbar. Zusatz von Schwefelsäure hebt die katalytische Wirkung der Ligninsäure wieder auf. Aus der graphischen Darstellung der verbrauchten (zersetzten) und unverbrauchten Menge Wasserstoffperoxyd bei meinen Versuchen

[1]) Siehe Lignin und Jod.

die Unterschiede bei allen angewandten Konzentrationen die gleichen. Es ist also immer die gleiche Menge Farbstoff fixiert. Reversible Sorption findet nicht statt, ganz ähnlich wie bei der Einwirkung von Farbstoffen auf entgegengesetzt geladene anorganische Substrate.[1] Die Auswaschversuche verliefen so, daß sich mit Wasser nichts auswaschen ließ, wohl aber mit Alkohol. Es ist also eine richtige Anfärbung eingetreten. Aehnliche Vorgänge hat Pelet-Jolivet[2] beschrieben.

Saure Farbstoffe werden nicht sorbiert entsprechend ihrer elektrischen Ladung.

Ligninsäure.

I. Nachweis des kolloiden Charakters.

Durch die im experimentellen Teil mitgeteilten Versuche und Tatsachen ist bewiesen, daß es sich bei der sogenannten Ligninsäure um ein Kolloid handelt, das aber infolge leicht eintretender Autoxydation nicht sehr lange unverändert haltbar ist. Die Ligninsäure ist ein negativ geladenes Kolloid mit überwiegend großen Teilchen. Sie zeigt Alterungs- wie auch Peptisationserscheinungen, leitet den elektrischen Strom beträchtlich und wird durch Elektrolytzusatz koaguliert. Schutzwirkungen kommen der untersuchten Ligninsäure nicht zu. Die Oberflächenspannung zeigt fast keine, die Viskosität keine Abweichung von der des Wassers.

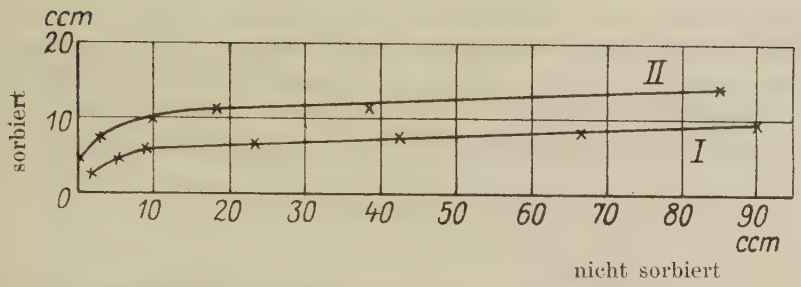
II. Sorptionsvermögen des Gels.

Sorptionsmessungen mit alkalischen Reagenzien kamen von vornherein nicht in Betracht wegen der außerordentlich großen Löslichkeit der Ligninsäure in diesen Medien. Sorption von Säuren, anorganischen wie organischen, findet nicht statt, ebensowenig von Salzen. Bei den Versuchen mit Jodlösung ergibt sich bei der graphischen Darstellung ein Kurvenbild, das der Adsorptionsisotherme entsprechen würde.

---

[1] H Rheinboldt und E. Wedekind, Über die Bindung organischer Farbstoffe durch anorganische Substrate. Kolloidchem. Beihefte XVII.

[2] l. c.



Substrat: 2 g (0,2152 g trocken); Gesamtlösung: 100 ccm; Dauer: I 5 Minuten; II $3^1/_2$ Tage. (Tabelle 1 und 2.)

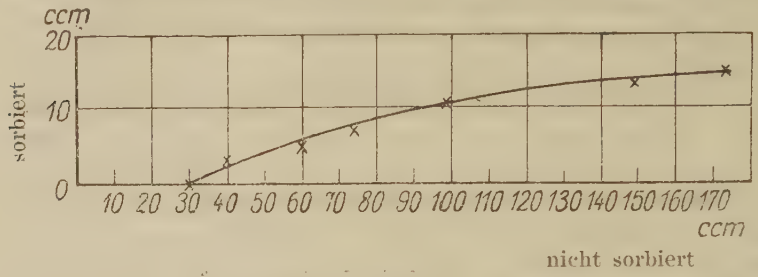
Da Gele relativ große Räume zwischen den einzelnen Teilchen besitzen, ist auf die Sorption von Jod die Porosität des Gels nicht ohne Einfluß. Dafür spricht auch, daß nach längerer Zeit mehr Jod[1]) sorbiert wird als nach kurzer Einwirkungsdauer, und dann, daß nach dem Trocknen des Gels die Sorptionsfähigkeit fast ganz verloren gegangen ist, da jetzt die Hohlräume in dem Gel verschwunden sind (Alterung). Bei einem Versuch wurde die maximale aufgenommene Menge Jod zu 63,12 % des trockenen Substrates gefunden. Durch Auswaschen mit Wasser, Jodkalium-Lösung und $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat ließ sich kein Jod entfernen. Vermutlich geht neben der eigentlichen Sorption eine chemische Verbindung einher. Abspaltung von Jodwasserstoffsäure ist nicht eingetreten, da die Lösung nicht sauer reagierte. Also kann der chemische Vorgang nicht in einer Substitution bestehen.

Die Vorversuche mit Wasserstoffperoxyd ließen eine deutlich auftretende Katalyse erkennen. Bei den quantitativen Messungen ist gezeigt worden, daß in ganz verdünnten Lösungen auch bei längerer Zeitdauer (16 Stunden) durch Ligninsäure weder Sorption noch Zersetzung des Wasserstoffperoxyds erfolgt. Von einer bestimmten Konzentration (ca. $\frac{n}{50}$) an ist sie deutlich verfolgbar. Zusatz von Schwefelsäure hebt die katalytische Wirkung der Ligninsäure wieder auf. Aus der graphischen Darstellung der verbrauchten (zersetzten) und unverbrauchten Menge Wasserstoffperoxyd bei meinen Versuchen

---

[1]) Siehe Lignin und Jod.

sieht man, daß bei Erhöhung der Konzentration ein größerer Verlust von Wasserstoffperoxyd eintritt. In verdünnten Lösungen ist er relativ größer als in stärkeren Konzentrationen.



Substrat: 1 g (0,1076 g trocken); Gesamtlösung: 200 ccm; Dauer: 5 Minuten. (Tabelle 3.)

Anhang. Casseler Braun.

Die Aehnlichkeit im physikalischen und chemischen Verhalten des Casseler Braun mit der Ligninsäure ist sehr weitgehend. So zeigt es die gleiche negative Ladung, die Leitfähigkeit liegt in derselben Größenordnung, die Peptisationserscheinungen sind die gleichen wie bei der Ligninsäure, die Viskosität weist keinen Unterschied von der des Wassers und der Ligninsäure auf, Schutzwirkungen fehlen ihm ganz. Auch im Sorptionsvermögen besteht Analogie. Säuren und Salze werden nicht sorbiert, Jod dagegen wie von der Ligninsäure, wenn auch nicht ganz so stark. Im Gegensatz dazu läßt sich aber das Jod durch Jodkalium und Natriumthiosulfat größtenteils wieder herauslösen. Das Jod wird also überwiegend reversibel gebunden.

Auch die Nußholzbeize[1]) weist Eigenschaften auf, die denen des Casseler Braun und der Ligninsäure sehr ähnlich sind.

---

[1]) vergl. S. 42.

Theoretische Vorstellungen über das Verhältnis des Willstätter Lignins zum kolloiden Lignin und zum Casseler Braun.

Die von mir auf die kolloiden Eigenschaften und das Sorptionsvermögen untersuchte Ligninsäure hat ganz die Beschaffenheit von Huminsäuren, wie sie Fr. Fischer [1]) und H. Schrader [1]) bereits früher anläßlich ihrer Untersuchungen angegeben haben. Sie hat das gleiche Aussehen, zeigt dieselbe Löslichkeit und ist sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft und gegenüber Kleinlebewesen. Ob man bei der Herstellung nun von Holz ausgeht oder von Lignin, ist im Grunde gleichgültig. Das Endprodukt ist dasselbe. Wie bereits im experimentellen Teil bei den Versuchen mit Kalilauge bemerkt, sind es besonders die oben genannten Forscher gewesen, die Abbauversuche des Lignins in alkalischer Lösung vorgenommen haben, die der Aufklärung der Konstitution des Lignins dienen sollten. Bei dem Abbau des „Salzsäure-Lignins" mittels Druckoxydation, Kalischmelze und Autoxydation erhielten sie durch die Ausfällung mit Säuren Produkte, die huminsäureartigen Charakter aufwiesen. Daneben konnten die genannten Autoren außer CO_2 und H_2O eine Reihe organischer Säuren feststellen, aliphatische und aromatische, wie Essigsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Isophtalsäure und höhere Benzolkarbonsäuren (Pyromellithsäure, Benzolpentakarbonsäure). Da die hier untersuchte sogenannte Ligninsäure auf gleiche Art und Weise gewonnen ist, wie die von Fischer und Schrader, und sie auch gleiche Eigenschaften aufweist, so scheinen sie identisch zu sein.

Der Methoxylgehalt [2]) der durch Erhitzen von Lignin bei 200° unter Druck mit Kalilauge gewonnenen Huminsäuren ist nahezu der gleiche wie beim Ausgangsprodukt (ca. 14 %). Ohne Anwendung erhöhter Temperatur, aber bei längerem Stehen in alkalischem Medium beträgt er nur noch 7,6 %. Der Kohlen-

[1]) l. c.

[2]) Brennstoff-Chemie 3, 161, 181. Abh. Kohle 6, 36 (1921).

stoffgehalt der in der Hitze hergestellten Huminsäure ist größer als beim Lignin, nämlich 69,6 % (bei meinen Versuchen 71,1 %), während das Lignin nur 62,7 % aufweist. Der Wasserstoffgehalt ist ungefähr derselbe nämlich 5 % (bei meinen Versuchen 4,6 %) und für Lignin 5,2 %. Bei einem länger ausgedehnten Autoxydationsversuch von 8 Monaten bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Alkali, den Schrader beschreibt, bildeten sich Huminsäuren von 64 % C und 4,5 % H. Sie schließen sich den natürlichen Huminsäuren hinsichtlich ihrer Zusammensetzung befriedigend an. Diese enthalten nämlich 57 — 64 % C und 4,3 — 5,4 % H; sie erleiden ähnlich den durch Erhitzen mit Alkali aus Lignin entstehenden Huminsäuren weitere Autoxydation, besonders bei Gegenwart von Alkali, sodaß der Sauerstoffgehalt der Huminstoffe zu und entsprechend der Kohlenstoffgehalt abnimmt. „Der beschleunigende Einfluß der Basen auf die Oxydation der Huminsäuren, wie er ähnlich auch bei den mehrwertigen Phenolen zu beobachten ist, stützt übrigens die von mancher Seite vertretene Annahme, daß die Säurenatur der Huminsäuren mindestens zum Teil durch Phenolgruppen bedingt ist."

Hiernach handelt es sich bei der sogenannten Ligninsäure um eine Huminsäure, wie sie ähnlich auch in der Natur selbst, wenn auch sehr langsam, erzeugt wird. Sie stellt ein Abbauprodukt des Lignins vor, das dessen Widerstandsfähigkeit vollkommen verloren hat und schon durch die Luft oxydiert und weiter abgebaut wird.

Das Casseler Braun, eine kohlenartige Erdfarbe und weicherdige Braunkohle, besitzt den Charakter einer typischen Huminsäure und hat sehr große Aehnlichkeit mit der Ligninsäure. Danach erscheint es tatsächlich im Sinne der obigen Ausführungen als eine durch Autoxydation im Laufe langer Zeit umgewandelte Ligninsäure.

Zusammenfassung.

1.) Es wurde der kolloide Charakter des „Salzsäure-Lignins"[1]) festgestellt durch Beobachtung der Sorptionsfähig-

[1]) R. Riefenstahl, l. c.

keit von Jod und von Farbstoffen. Lignin hat negative Ladung und besitzt demnach einen sauren Charakter,

2.) Die sogenannte Ligninsäure, auch Alkali-Lignin genannt, hat kolloiden Charakter. Sie ist ebenfalls negativ geladen und zeigt alle typischen Eigenschaften eines lyophoben Kolloids. Besonders bemerkenswert ist die Peptisierbarkeit des Geles durch äußerst geringe Mengen von OH-Jonen. Schutzwirkungen fehlen dagegen. Die Ligninsäure zeigt Sorptionswirkungen gegen Wasserstoffperoxyd und besonders ausgesprochen gegen Brom und Jod. Letzteres wird überwiegend irreversibel gebunden.

3.) Es besteht eine weitgehende Aehnlichkeit zwischen der kolloiden Ligninsäure und dem Casseler Braun, welches ebenfalls mit äußerst geringen Mengen von OH-Jonen peptisiert werden kann. Der feststellbare kolloid-chemische Unterschied besteht jedoch darin, daß Jod von ersterem irreversibel, von letzterem zum größten Teil reversibel gebunden wird. Die nahen genetischen Beziehungen zur Ligninsäure und sogenannten Huminsäuren wurden diskutiert. Die Lösung der technischen Nußholzbeize ist im wesentlichen nichts weiter als das Hydrosol der im Casseler Braun enthaltenen Huminsäure, die mit der Ligninsäure nahe verwandt ist.

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Einleitung mit Literatur-Überblick	5
II. Das Sorptionsvermögen des Willstätter-Lignins	9
III. Die Natur der sogenannten Ligninsäure	31
A. Nachweis des kolloiden Charakters	31
B. Sorptionsvermögen des Gels	37
Anhang: Über die kolloide Natur des Casseler Braun (Vergleich zur Ligninsäure)	40
IV. Besprechung der Resultate	42
V. Theoretische Vorstellungen über das Verhältnis des Willstätter-Lignins zum kolloiden Lignin und zum Casseler Braun	49
Zusammenfassung	50

Berichtigung:

Seite 8, Fußnote 4. Statt „Pelet-Iolinet“ muß es „Pelet-Iolivet“ heißen.

„ 19, Zeile 5 steht „Silbernitrdt“ statt „Silbernitrat“.

„ 21, „Tabelle 7“ statt „Sabelle 7“.

„ 22. In der 4. Zeile von oben ist der Satz: „Auch hier . . .“ zu streichen.

„ 25. In Tabelle 13 gehört „Dauer: 1 Stunde“ nur zu dem letzten Versuch. In der 3. Zeile von unten ist „Dauer: 1 Stunde“ zu streichen.

„ 33. In der 17. Zeile muß es heißen: „Die Reaktion auf $NH_4^{\bullet}$ . . .“.

„ 34. In der 18. Zeile muß stehen: „281 μ^{3}“ statt „281 u^{3}“. Die Fußnote ist: „s. Anmerkung S. 32“.

„ 41. In der 10. Zeile von unten muß „Ligninsäure“ stehen statt „Ligninsäue“.

Lebenslauf.

Ich, Georg Garre, bin am 30. September 1898 als ältester Sohn des Lehrers Georg Garre zu Northeim (Han.) geboren. Am 25. Juni 1917 bestand ich die Reifeprüfung am Gymnasium in Northeim und trat dann in den vaterländischen Hilfsdienst ein. 1918 und Anfang 1919 war ich beim Heere. Nachdem ich mich kurze Zeit den Rechts- und Staatswissenschaften an der Universität zu Göttingen gewidmet hatte, begann ich ebenfalls dort im Sommer 1919 mein Chemiestudium. Am 28. Juni 1921 legte ich daselbst das erste, am 11. August 1922 das zweite Verbandsexamen ab.